

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
pour obtenir le
TITRE d'INGÉNIEUR-DOCTEUR
par

Jean ROSSET

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des acétates de cellulose saponifiés
Relation entre leur affinité tinctoriale
et leurs propriétés

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 Juin 1952
devant la Commission d'examen

JURY

MM. M. PRETTRE

Président

R. PÂRIS

J. COLONGE

J. PINTE

} Membres

1952

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES de l'UNIVERSITE de LYON

pour obtenir le

TITRE d'INGENIEUR - DOCTEUR

par

Jean ROSSET

Ingénieur-chimiste E.S.C.I.L.

PREMIERE THESE.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ACETATES DE CELLULOSE

SAPONIFIES. - RELATION ENTRE LEUR
AFFINITE TINCTORIALE ET LEURS PROPRIETES.

DEUXIEME THESE.

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 21 JUIN 1952 devant la Commission d'examen:

JURY :	M.M.	M. PRETTE	Président
		R. PARIS	} Membres
		J. COLONGE	
		J. PINTE	

2 1 2 2 2

1700/200

A la lecture des notices de l'Université de Paris

pour servir de

base à la collection - Institut

de

Paris

Université - Paris



CONSTITUTION D'UN INSTITUT DE RECHERCHES

SCIENTIFIQUES - INSTITUT DE RECHERCHES

SCIENTIFIQUES - INSTITUT DE RECHERCHES

UNIVERSITE

UNIVERSITE DE PARIS

Université de Paris

Université de Paris

Université de Paris

Université de Paris

Université de Paris

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES.

Doyen honoraire.

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraires.

MM. VESSIOT
DULAC
VANÉY
MEUNIER,

MM. SIRE
FROMAGEOT
LOCQUIN
De LARANBERGUE

Doyen

M. DOUIN,

Assesseur.

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie.
DOUIN, Botanique.
DEJARDIN, Physique
SOLLAUD, Zoologie
THIBAUD, Physique expérimentale.
EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.
THORAL, Géologie.
DOEUVRE, Chimie organique.
CORDIER, Physiologie
PRETTRE, Chimie industrielle.
KÜHNER, Botanique.
COURTY, Chimie-Physique.
MALECOT, Mécanique rationnelle.
PARIS, Chimie minérale.
AUMERAS, Chimie.
BERNARD, Physique.
VIRET, Géologie.
COLONGE, Chimie.

Maître de Conférences honoraire .

M. MOURIER des GAYETS.

Maîtres de Conférences et chargés de Cours.

M.M. MEUNIER, P., Chimie biologique.	Mme CHAIX, Chimie physiolog.
GILLES, Botanique.	M. MENTZER, Chimie biolog.
JANIN, Physique.	WAUTIER, Zoologie.
MOUSSA, Physique.	BRACONNIER, Mathématiq.
NIGON, Zoologie.	CUEILLERON, Chimie.

Chargés de Cours complémentaires.

M.H. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure.
PIERRON, Chimie.
GARRIGUES, Botanique.
Mme FIASSON, Zoologie.
M.M. GAUTHIER, H., Géologie.
MESNARD, Physique.
PENNANEAC'H, Mathématiques.
GAUTHIER, J., Chimie.
STRIFFLING, Météorologie.
PELLETIER, Géologie.
MAZENOT, Géologie.
MURET, Botanique.
FIASSON, Zoologie.
TRANCHAT, Physique.

Secrétaire.

M. ROUX.

A MON MAÎTRE

Monsieur le Professeur René PARIS.

En signe de gratitude.

A MES PARENTS.

Témoignage de reconnaissance
et d'affection.

I N T R O D U C T I O N .

====:O=:====

Découvert en 1869 par SCHUTZENBERGER (1) qui l'obtint en chauffant de la cellulose avec de l'anhydride acétique à 180° C, en tube scellé, l'acétate de cellulose fut étudié plus particulièrement par FRANCHIMONT (2), et CROSS & BEVAN (3).

Les premiers essais de filature du triacétate de cellulose se heurtèrent à d'innombrables difficultés dues au nombre restreint de ses solvants (4).

Mais, dès 1905, les principes de la filature actuelle étaient découverts, grâce à MILES (5) qui réussit à préparer un diacétate de cellulose soluble dans l'acétone, par hydrolyse partielle du mélange réactionnel, après estérification complète de la cellulose.

La nouvelle matière plastique devait cependant attendre la guerre de 1914-1918 pour prendre son véritable essor industriel, grâce à son emploi généralisé dans les vernis utilisés par l'aviation.

A la fin de la guerre, les quantités fabriquées étaient telles que l'industrie de la nouvelle fibre artificielle pouvait se développer dans d'excellentes conditions.

Le fil d'acétate occupe actuellement la seconde place parmi les textiles artificiels. Ses débuts dans le domaine pratique furent cependant fortement gênés par les difficiles problèmes que posait sa teinture. Aucun des colorants connus à cette époque ne pouvait être utilisé. L'incorporation de pigments dans le collodion de filature ne pouvait s'appliquer d'une façon générale. On envisageait alors une saponification partielle de la fibre afin d'obtenir une affinité pour les colorants directs, comparable à celle du coton et de la viscose. L'étude de cette réaction prit une importance considérable; de très nombreux brevets furent déposés. Il s'agissait en effet de réaliser un difficile compromis : obtenir une affinité tinctoriale régulière, tout en évitant au maximum l'altération des propriétés mécaniques de la fibre.

.../...

En 1923, on découvrit des colorants spéciaux, insolubles dans l'eau, mais qui, à l'état dispersé, se solubilisent dans l'acétate de cellulose. Les gammes de teintes étaient encore incomplètes, la solidité à la lumière, médiocre. Les deux procédés furent donc employés concurremment pendant de nombreuses années, jusqu'au moment où les colorants spéciaux devenant satisfaisants dans la plupart des domaines, la saponification fut pratiquement abandonnée, en vue de cette application tout au moins.

Nous verrons en effet, dans le deuxième chapitre de ce travail, que cette saponification, conduite d'une manière convenable, permet d'obtenir certaines modifications intéressantes des propriétés du fil. Les nombreux travaux se rapportant à l'étude théorique ou pratique de la saponification, laissent quasiment inexploré le domaine de la variation des propriétés de l'acétate de cellulose au cours de sa désacétylation.

Dans ce travail, nous avons repris rapidement l'étude du processus de la saponification de l'acétate de cellulose par différents réactifs alcalins. Les observations que nous avons faites nous ont amené à étudier l'affinité tinctoriale des acétates partiellement saponifiés vis-à-vis des colorants directs ainsi que la variation d'autres propriétés de ces fibres.

L'exposé qui va suivre est divisé en cinq chapitres :

Chapitre I. - Techniques analytiques.

Parmi les nombreuses méthodes existantes, nous avons dû faire un choix répondant aux différents problèmes que nous avions à résoudre.

Chapitre II. - Recherches antérieures sur la désacétylation.

Les travaux théoriques existant sur le processus de la saponification, bien que contradictoires sur certains points de détail, nous ont permis de dégager les faits expérimentaux sûrs que nous avons utilisé comme point de départ de notre travail. Nous avons, à cette occasion, rappelé brièvement les applications de ce traitement dans le domaine industriel.

Chapitre III. - Relation entre la désacétylation et l'affinité tinctoriale.

Dans la première partie de ce chapitre nous exposons d'abord le résultat de nos observations sur des brins d'acétate saponifiés de manière microscopiquement hétérogène (attaque par couches successives). Puis, dans une deuxième partie, nous examinons en détail la teinture des fils obtenus par saponification microscopiquement homogène.

Chapitre IV. - Etude des propriétés des acétates progressivement désacétylés.

Dans le cas des acétates saponifiés d'une manière microscopiquement homogène nous avons étudié, en fonction de la teneur en acide acétique, la variation des propriétés suivantes:

- A/ Comportement vis-à-vis de l'eau (reprise et gonflement);
- B/ Surfaces développées des échantillons obtenus;
- C/ Densités de ces mêmes échantillons;
- D/ Solvatation par l'eau.

Chapitre V. - Essais d'interprétation des phénomènes observés.

Il était intéressant d'essayer de relier entre eux les différents phénomènes observés en vue d'apporter quelques précisions sur la teinture des fibres d'acétate par les colorants directs. Il semble par ailleurs, que cette contribution puisse indiquer de nouvelles voies dans l'étude délicate et peu avancée jusqu'à présent du mécanisme de la fixation des molécules de colorants sur les fibres cellulosiques en général.

Ce travail a été effectué principalement au laboratoire de Chimie Industrielle des Facultés Catholiques, et au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur PARIS. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour la constante attention avec laquelle il a suivi ces recherches, et les conseils qu'il n'a cessé de me donner.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à la Société Rhodiacéta, en la personne de son Directeur Général Monsieur LOMBARD qui m'a permis de consacrer deux ans et demi à la poursuite de ces recherches. Je suis tout particulièrement reconnaissant à la Direction des Recherches de cette Société de l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à cette étude.

C'est pour moi un agréable devoir que d'exprimer ma gratitude à Monsieur l'Abbé HOESTLANDT qui m'a complaisamment initié à la délicate technique des examens microscopiques.

.../...

Je remercie Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON qui a bien voulu accepter la présidence de mon Jury de thèse après m'avoir accueilli quelques semaines dans ses laboratoires pour me permettre d'effectuer les mesures de surfaces et de densités des fibres. J'exprime à cette occasion toute ma gratitude à M.M. TEICHNER et SANLAVILLE qui ont directement participé à ces manipulations, mettant à ma disposition leur appareillage avec un esprit de camaraderie dont je les remercie.

Je tiens en outre, à remercier Monsieur le Chanoine PINTE qui, non seulement nous a permis d'effectuer un certain nombre de mesures dans la chambre de conditionnement de l'Institut de Recherches Textiles de LYON, ~~mais nous a fait~~ également profiter de sa riche expérience dans le domaine que nous explorions.

Enfin, mon camarade Claude MAYRARGUE poursuivant actuellement des recherches faisant suite à mon propre travail, m'a aidé avec un empressement dont je lui sais gré, à compléter certaines déterminations de solvatation à un moment où je n'avais plus le loisir de les poursuivre seul.

.../...

C H A P I T R E I .

-----:O=:-----

TECHNIQUES ANALYTIQUES.

Le dosage de la teneur en acide acétique des acétates de cellulose a fait l'objet de très nombreuses publications. La saponification quantitative de l'ester doit se faire sans que la cellulose entre en réaction, car ces produits de dégradation faussent le dosage.

On ne peut cependant contrôler avec certitude l'exactitude de ce dosage car on ne peut préparer un acétate de composition connue et il faut se contenter de comparer entre elles les différentes méthodes (6 à 9). Chacune de celles-ci a un domaine d'application déterminé et aucune ne peut être pratiquement considérée comme universelle.

Deux cas principaux peuvent se présenter :

1) Contrôle de fabrication : Des méthodes rapides et simples ont été mises au point pour des acétates dont la teneur en acide acétique se localise dans des limites bien définies;

2) Travaux de laboratoire : Dans ces méthodes la rapidité et la simplicité peuvent être sacrifiées au profit de la précision.

Parmi ces dernières il en est de très générales. Leur grande exactitude nécessite un travail souvent long et minutieux. On les utilise pour la mise au point de modes opératoires plus pratiques (10 et 11). Telles sont les méthodes de HESS (12), EBERSTADT (13), KNOEVENAGEL et KÖNIG (14). Les quelques articles d'ensemble de la littérature (9, 11, 14 à 19) ne sont pas très récents ou sont incomplets.

Nous examinerons donc rapidement les différentes méthodes existantes afin de faire un choix qui sera fonction du problème particulier que nous avons à résoudre.

.../...

A. - METHODES EXISTANTES.

Elles ont toutes comme principe la séparation de l'acide acétique :

soit par hydrolyse acide,
soit par saponification alcaline.

Cet acide est ensuite dosé volumétriquement,

soit directement dans le mélange réactionnel,
soit après l'avoir séparé de ce dernier par distillation.

a) - Hydrolyse en milieu acide.

1° - Séparation de l'acide acétique par distillation.

La méthode d'OST (20) est la plus ancienne. L'hydrolyse se fait en 24 heures avec de l'acide sulfurique. Mais au cours de la distillation de l'acide acétique, il y a oxydation partielle de la cellulose avec formation d'acides organiques volatils et d'anhydride sulfureux (9,14,21,22,23).

Elle a donc donné lieu à de très nombreuses variantes : modification de l'appareillage (24, 25), milieu tamponné avant la distillation qui se fait sous pression réduite d'hydrogène(12), utilisation d'acides sulfoniques aromatiques (26 à 30), emploi d'acide phosphorique, ce dernier ayant l'avantage de dissoudre en un quart d'heure les acétates de cellulose (6 et 31).

2° - Distillation de l'acide acétique à l'état d'acétate d'éthyle.

L'hydrolyse se fait dans l'alcool absolu en employant les acides sulfurique (31), phosphorique, ou sulfoniques(6 et 28).

3° - Titrage direct de l'hydrolysats.

On emploie soit l'acide sulfurique (33), soit l'acide chlorhydrique (34 à 36). L'hydrolyse demande au moins 24 heures. Le milieu réactionnel est ensuite titré soit en présence d'indicateur coloré (32 à 35), soit potentiométriquement (36).

.../...

b) - Dosage par saponification alcaline.

Les méthodes sont ici plus simples. Mais il ne faut pas que l'acétate de cellulose contienne de l'oxycellulose ou de l'acide sulfurique combiné (9), car, dans la plupart des cas, le dosage de l'excès d'alcali se fait directement dans le milieu réactionnel en présence de phénolphtaléine.

On opère soit en milieu hétérogène en présence ou non d'un agent de gonflement, soit en milieu homogène, l'acétate de cellulose étant dissous dans l'acétone ou la pyridine.

I° - Saponification en milieu hétérogène.

α) avec un alcali aqueux.

Bien que l'ammoniaque (12,32,37,38) et la baryte (6,38,39) aient été plusieurs fois proposées, la soude et la potasse sont d'un emploi beaucoup plus général.

Les premières méthodes utilisaient des conditions de réaction beaucoup trop sévères : soude normale à 85-90° C pendant 16 heures (22,40,41,44); soude à 25% à température ordinaire (37,42,43). La cellulose était partiellement attaquée, en présence d'air surtout. Les résultats étaient donc faussés par l'apparition de fonctions acides (6,9,11).

La soude N/2 employée à la température ordinaire pendant 12 à 16 heures donne des résultats beaucoup plus exacts, en ce qui concerne l'acétate filé (11,45,46).

β) en présence d'un agent de gonflement.

La vitesse de diffusion étant très augmentée, on évite l'emploi de températures et de concentrations trop élevées.

Les alcools méthylique et éthylique sont les plus utilisés. Ils peuvent être présents dans le milieu réactionnel (3,47 à 54), le dosage de l'acide acétique se faisant par retour, ou après distillation (12,54).

Le gonflement précède la saponification dans la méthode d'EBERSTADT (13). Cette dernière est souvent considérée comme étant la plus exacte (8,9,11,24). Après un gonflement d'une heure à 50-60° C, la saponification par de la soude N/2 est terminée en 24 heures environ à température ordinaire. Elle a fait l'objet de nombreuses modifications (11,14,55,56,57) et peut même s'appliquer à l'analyse d'autres esters cellulosiques.(24).

TORII (58) et YARSLEY (59) ont essayé d'abaisser fortement le temps de réaction en employant de l'alcool absolu et de la soude normale. Comme nous le verrons plus loin, cette méthode n'est pas suffisamment précise.

2° - Saponification en milieu homogène.

Les échantillons d'acétate de cellulose sont dissous dans un solvant neutre : l'acétone (61 à 64), ou la pyridine (10,11,65), la saponification se faisant par addition d'une solution aqueuse de soude N/2 ou N/10. Cette méthode n'est évidemment valable que pour une gamme de teneurs en acide acétique restreinte (de 50 à 60% environ). L'emploi de solvants mixtes : acétone-alcool (66), pyridine-acétone-eau, pyridine-acétone-alcool (67) permet d'étendre ce champ d'application de 20 à 62,5% d'acide acétique. Le milieu reste d'autre part plus longtemps homogène.

B. - DESCRIPTION DE LA METHODE CHOISIE.

Au cours de ce travail nous avons à analyser un grand nombre d'échantillons d'acétates filés et partiellement désacétylés. Une méthode rapide et suffisamment simple nous était donc nécessaire.

L'hydrolyse en milieu acide suivie de la distillation de l'acide acétique exige un appareillage assez compliqué, se prêtant difficilement à un travail de série. Elle demande d'autre part, des temps de réaction trop longs : 24 à 48 heures. Après quelques essais d'hydrolyse suivie d'un dosage direct, soit colorimétrique, soit potentiométrique, ce procédé ne nous a pas paru intéressant.

Quant aux méthodes de saponification en milieu alcalin, celles qui impliquent une dissolution de l'acétate, ne pouvaient nous convenir étant donné les teneurs en acide acétique de nos échantillons qui allaient de 0 à 54%. Il nous fallait donc saponifier nos échantillons avec un alcali en milieu hétérogène.

a) - Méthode de TORII (58) et YARSLEY (59).

Cette méthode est de loin la plus rapide. Utilisée par BERNOUILLI et ses collaborateurs (8), elle est cependant vivement critiquée par BERL, RUEFF et WAHLIG (31).

Un échantillon de 0,5 g. de substance sèche est mouillé avec 2 cm³ d'alcool absolu, puis agité avec 10 cm³ de soude

normale. La saponification est complète en 75 minutes. Après dilution à 100 cm³ avec de l'eau distillée exempte de gaz carbonique, l'alcali en excès est titré en retour par de l'acide sulfurique normal. Pour augmenter la précision, le dosage est terminé avec de l'acide sulfurique N/10 en présence de phénolphthaléine (cette dernière précaution nous a paru superflue, étant donné les erreurs possibles dans la lecture des volumes de liqueurs normales).

La précision de cette méthode est limitée. Nous avons vu en effet, que l'utilisation de soude normale donnait naissance à des réactions secondaires faussant les résultats. Dans les cas où des résultats approximatifs étaient suffisants, nous l'avons tout de même employée à cause de sa grande rapidité.

b) - Principe et application de la méthode industrielle

Cette méthode employée dans l'industrie de la filature de l'acétate nous a donné pleinement satisfaction. La réaction est quantitative au bout de 12 à 14 heures, alors que les autres méthodes demandent de 24 à 48 heures. Même en gonflant au préalable l'acétate par de l'alcool (I3) les auteurs n'ont pu diminuer le temps de saponification. Ils travaillaient le plus souvent sur du triacétate. Ce dernier est beaucoup plus difficile à saponifier que l'acétate secondaire filé. D'autre part, le milieu réactionnel n'était agité que de temps à autre. L'agitation continuelle que nous avons employée augmente considérablement la vitesse de réaction, si bien que le gonflement préalable devient même inutile.

Un échantillon de 3 g. environ de fil séché pendant 5 heures à 110° C, est pesé exactement dans un pèse-filtre, et introduit dans un poudrier de 250 cm³ contenant 75 cm³ de soude N/2. Le poudrier étant fermé par un bouchon de caoutchouc, la réaction est complète au bout de 12 heures d'agitation continue à la température ambiante. Après rinçage du bouchon avec de l'eau distillée et addition de 25 cm³ d'acide sulfurique N/2, la soude retenue par la cellulose est désorbée en une demi-heure d'agitation. Le titrage final se fait avec la soude N/2 en présence de phénolphthaléine. Les bouchons doivent avoir préalablement séjourné 48 à 72 heures dans de la soude N/2. Après un lavage soigné, ils sont conservés dans l'eau distillée. Chaque série de dosages est accompagnée d'au moins un ou deux essais témoins dans lesquels on agite dans les mêmes conditions 50 cm³ NaOH N/2 qu'on titre ensuite par de l'acide N/2.

.../...

Soit p le poids en g. de fil sec.

F et f les facteurs des solutions $N/2$ acide et alcaline.

N le nombre de cm^3 d'acide utilisés pour neutraliser l'essai témoin,

et n le nombre de cm^3 de soude nécessaires pour neutraliser l'excès d'acide après la désorption.

L'acide acétique contenu dans un échantillon correspond à $(N F + n f)$ cm^3 de liqueur $N/2$.

Puisque 2000 cm^3 de $\text{NaOH } N/2$ correspondent à une molécule-gramme d'acide acétique, soit 60 g., on voit que le pourcentage d'acide acétique contenu dans p grammes de fibre sèche sera donné par

$$\frac{60 \times (N F + n f) \times 100}{2000 \times p} = \frac{3}{p} (N F + n f).$$

Pour les échantillons désacétylés partiellement le volume de solution acide nécessaire à la désorption de la soude retenue par la cellulose est forcément supérieure à 25 cm^3 . L'excès d'acide ne doit pas dépasser 5 à 6 cm^3 de liqueur $N/2$ pour que le pH ne varie pas après neutralisation.

Avantages présentés par cette méthode:

Rapidité.

Grâce à la simplicité des manipulations, douze essais peuvent être faits simultanément. Les poudriers sont placés sur une secoueuse du type va et vient. Les burettes utilisées sont à remplissage automatique sous pression.

Absence de réactions secondaires :

Dans la méthode d'EBERSTADT (13), la concentration réelle en alcali est de $N/4$. Nous avons voulu vérifier si l'emploi de liqueur $N/2$ ne provoquait pas l'apparition de réactions secondaires. Comme le montre le tableau I, les résultats demeurent constants quand le temps de réaction augmente jusqu'à 24 heures. Au-delà, le titre en acide acétique tend à s'élever par suite d'une dégradation de la cellulose.

.../...

L'absence de réactions secondaires est d'autre part confirmée par le fait que de la cellulose régénérée obtenue par saponification complète d'acétate par l'ammoniaque ne consomme pratiquement pas d'alcali.

Précision.

Comme le montre le tableau I, la première décimale du titre en acide acétique est connue à une unité près. Cette précision correspond à celle qui est obtenue habituellement en volumétrie. Elle nous est suffisante puisqu'elle est supérieure au degré d'homogénéité des échantillons partiellement saponifiés que nous avons préparés au cours de ce travail.

T A B L E A U I.

Résultats obtenus sur un même échantillon de fibre "Rhodia" avec des temps de réaction croissants.

Temps de réaction en heures	Poids sec	n f	N F	CH ₃ COOH %
I2	3.128	8.6	48.2	54.5
I2	3.062	7.3	48.2	54.4
I2	3.389	13.4	48.2	54.5
I4	3.017	6.7	48.2	54.6
I6	2.865	4.1	48.2	54.7
20	3.083	7.7	48.2	54.4
24	2.974	5.8	48.2	54.5
48	3.137	9.1	48.2	54.9

CHAPITRE II.

---O---

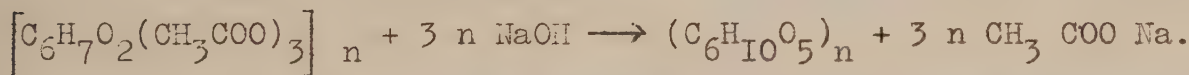
RECHERCHES ANTERIEURES SUR LA DESACETYLATION.

Dans le chapitre précédent nous avons vu que la désacétylation de l'acétate de cellulose pouvait résulter d'un traitement alcalin ou acide. La structure du polymère est le plus souvent altérée dans ce dernier cas, les chaînes cellulosiques étant dépolymérisées pendant que les groupements acétyle sont éliminés. Nous ne nous y arrêterons pas.

La saponification par les alcalis a fait l'objet de très nombreuses études théoriques qui parfois répondaient à des préoccupations d'ordre pratique. Nous les examinerons dans la première partie de ce chapitre. Dans la seconde partie nous rappellerons rapidement les divers procédés industriels existants et leurs applications.

A. - ETUDES THEORIQUES SUR LA SAPONIFICATION DE L'ACETATE DE CELLULOSE.

Cette saponification peut être envisagée comme un cas particulier de la saponification d'esters de polyalcools. Pour le triacétate de cellulose, elle s'exprime par l'équation chimique :



Comme toutes ces réactions elle est exothermique (69).

Contrairement aux acides, les alcalis limitent strictement leur action à l'élimination de l'acide acétique quand on opère dans des conditions relativement douces (68).

En milieu hétérogène la cinétique de la réaction est extrêmement complexe. Nous n'avons pas simplement interaction entre un liquide et un solide, mais entre un liquide et un gel.

On peut simplifier l'étude de la réaction en opérant en milieu quasi-homogène par dissolution de l'acétate de cellulose dans des solvants organiques miscibles à l'eau. Les

.../...

résultats obtenus dans ce domaine nous permettront d'interpréter les conclusions contradictoires des travaux se rapportant à la saponification en milieu hétérogène.

a) - Réaction en milieu homogène.

Les acétates secondaires commerciaux (teneurs en acide acétique : 53-55%) sont dissous dans l'acétone quand la saponification se fait par la soude ou la potasse (10,68,70). Dans le cas de l'ammoniaque on utilise le dioxane, car en présence d'acétone il y aurait formation de di- et triacétonamines (70,71).

Tous les travaux (10,68,70,71) concluent à une réaction d'ordre supérieur, très probablement bimoléculaire. La constante K obtenue est en accord avec celle de la saponification de l'octoacétate de cellobiose effectuée dans les mêmes conditions (68). Mais la saponification en milieu homogène ne suit pas exactement la loi des réactions bimoléculaires. La constante expérimentale K s'abaisse en fin de réaction. Il faut penser que les trois groupements acétyle ne sont pas symétriques (68), et que la constante propre du groupe correspondant à la fonction alcool primaire est certainement supérieure à celle des deux autres. D'autre part, la réaction ne se fait pas dans une solution vraie, mais en milieu colloïdal.

b) - Réaction en milieu hétérogène.

Dans ce domaine, les travaux sont beaucoup plus anciens. Ils répondaient en effet à des préoccupations d'ordre pratique. L'augmentation de la vitesse de saponification par addition d'agents de gonflement fut mise en évidence dès le début (12, 13,14,20,56).

Le premier travail essayant d'étudier quantitativement la saponification de l'acétate de cellulose par la soude en milieu hétérogène fut celui de KITA, SAKURADA & NAKACHIMA (73) en 1927. Alors qu'en milieu aqueux ils concluaient à une réaction monomoléculaire, ils étaient obligés d'admettre un processus bimoléculaire quand ils opéraient avec agitation en présence d'un agent de gonflement. HALLER et RUPERTI (69) ainsi que KRÜGER (72) constataient que la vitesse de réaction passait par un maximum. Ils essayèrent d'interpréter leurs résultats et les conclusions contradictoires des auteurs japonais, en tenant compte de la vitesse de diffusion des réactifs dans le gel cellulosique à structure micellaire. MUNIR ABDEL SAHID (70) et EMMERICH (10) mirent également en évidence l'importance de ce facteur.

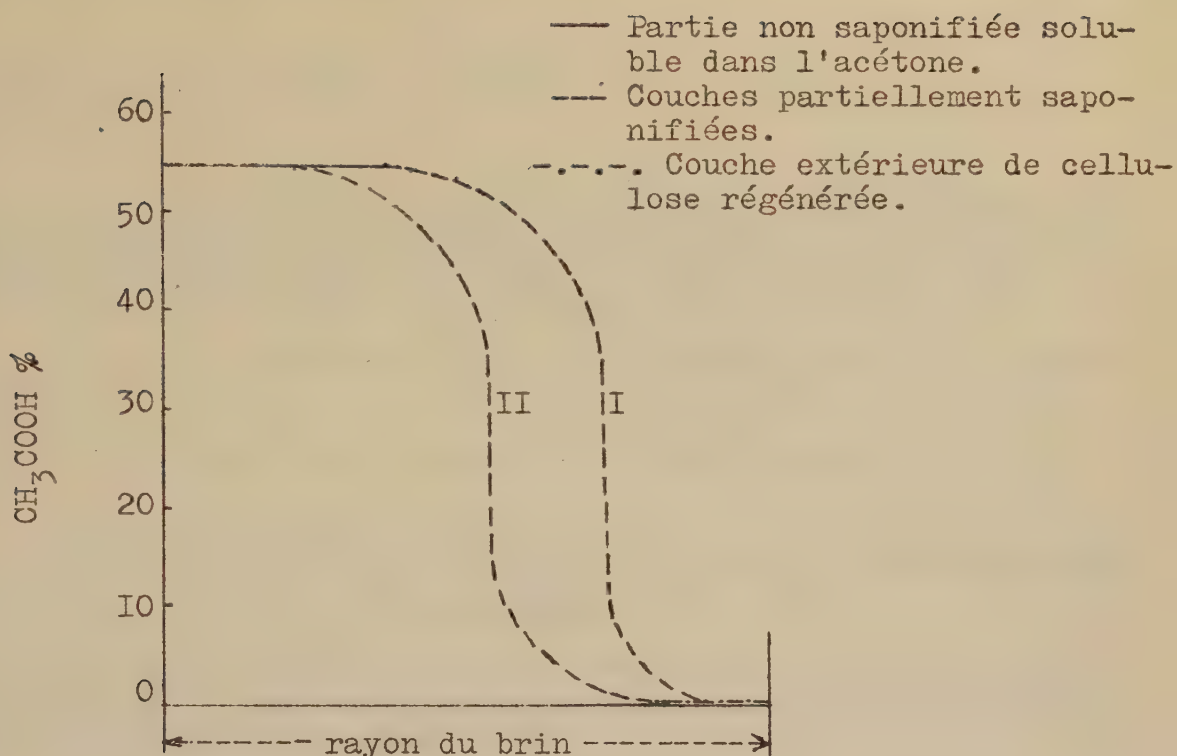


Fig. 1.

Composition radiale d'un brin de rayonne acétate saponifiée par la soude. (d'après COLTOF, WATERMAN & WOLF)(77).

- I. - Saponification légère.
 II. - Saponification plus poussée.

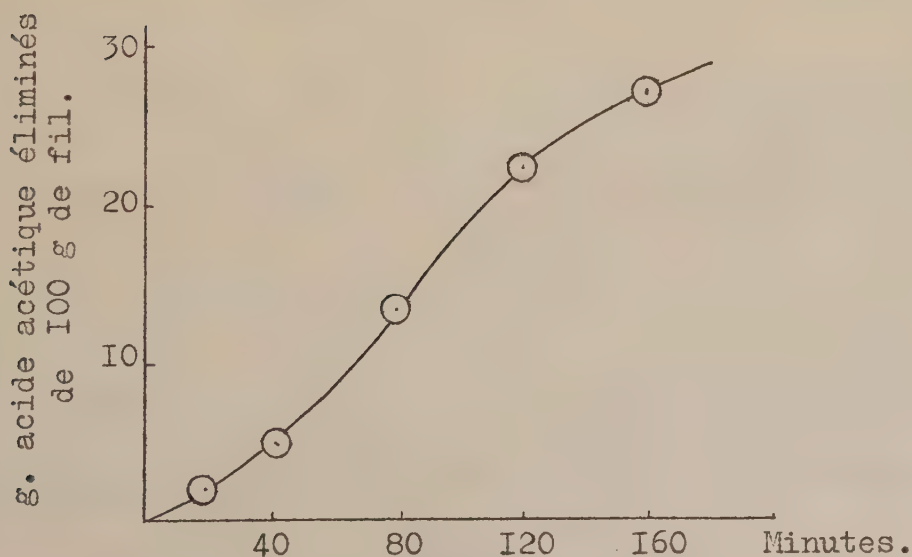


Fig. 2.

Saponification hétérogène par la soude N/20 à 25° C. (d'après HOWLET & MARTIN) (58).

Il faut donc considérer la réaction d'un point de vue "topo-chimique" (74).

Le processus de la désacétylation dépend essentiellement du rapport entre la vitesse de diffusion des réactifs et produits de réaction à l'intérieur du domaine cellulosique V_d et la vitesse de réaction proprement dite : V_r .

Nous sommes donc amené à distinguer deux cas nettement tranchés selon que :

V_r est très supérieure ou très inférieure à V_d .

1° - Vitesse de réaction très supérieure à la vitesse de diffusion : $V_r > V_d$.

Les alcalis forts en solution aqueuse donnent lieu à une réaction de ce type. La saponification se fait par couches successives d'après HALLER (75).

Il observait au microscope un brin de fil d'acétate immergé dans une goutte de soude normale contenant un colorant direct. La fibre se colorait peu à peu et, bien que cet examen, fait dans un plan perpendiculaire à celui de la fibre ne soit pas favorable à une observation précise, il en déduisit que les couches extérieures étaient transformées en cellulose régénérée pure alors que le centre du brin demeurait encore intact. Avec WEGSHEIDER (76) il n'admettait pas que puissent se former des couches de composition intermédiaire partiellement saponifiées.

COLTOF, WATERMAN et WOLF (77) confirmèrent les observations de HALLER (75) par des examens de coupes de brins partiellement saponifiés et teints avec un colorant direct. Leur technique microscopique n'étant pas suffisamment précise, il ne purent mettre directement en évidence l'existence de couches intermédiaires partiellement désacétylées. Ils y réussirent cependant d'une manière indirecte, par dissolution fractionnée des échantillons partiellement saponifiés dans l'acétone, puis la pyridine. Ils en déduisirent une représentation graphique de la variation de la teneur en acide acétique de l'extérieur à l'intérieur d'un brin saponifié par la soude (Fig. 1). VERMAAS et HERMANS (38) qualifient ces réactions de "microscopiquement hétérogènes" (78,106).

A la lumière de ces faits, les conclusions contradictoires de KITA et ses collaborateurs (73), de HALLER et RUPERTI (69) et de KRÜGER (72) sont facilement interprétables.

Le phénomène de diffusion peut se formuler en effet par l'égalité suivante :

$$K = \frac{1}{t} L_n \frac{a}{a-x}$$

K = constante de vitesse de diffusion
 a = quantité initiale de réactif
 x = quantité de réactif diffusant dans le temps t et entrant par conséquent en réaction.

Cette égalité a une forme identique à celle d'une réaction monomoléculaire, d'où les conclusions des auteurs précédents.

Si par agitation et utilisation d'un agent de gonflement on augmente la vitesse de diffusion, cette dernière se rapprochera de la vitesse de réaction proprement dite. On aura donc tendance à avoir une réaction d'ordre supérieur, puisque nous avons vu qu'en milieu homogène où $V_d = \infty$ la réaction est probablement du deuxième ordre.

Nous avons supposé jusqu'ici que la vitesse de diffusion était constante. Or, elle est beaucoup plus faible dans l'acétate de cellulose que dans la cellulose régénérée. La réaction est donc précédée d'une période dite d'induction (35,68) (Fig. 2).

Cette période d'induction est d'autant plus longue que la couche extérieure du brin est moins perméable aux réactifs. Cette couche plus résistante que le coeur de la fibre se forme au moment de l'évaporation du solvant au cours de la filature sèche. HOWLET & MARTIN (68) comparent d'ailleurs la résistance aux alcalis de différents acétates, en milieu hétérogène évidemment. Cette résistance, donc la perméabilité de la couche externe, dépend du procédé de filature. Le fil "Rhodia" est supérieur aux autres à ce point de vue (68).

Cette couche externe peut être facilement endommagée. Un effort mécanique localisé : pression ou léger étirage, abaisse fortement (79) le seuil de saponification, c'est-à-dire l'ensemble des conditions dans lesquelles la réaction démarre (35). On constate d'ailleurs au microscope (80) que la pellicule recouvrant le brin est brisée, les réactifs peuvent donc agir directement sur les couches internes moins résistantes. Un traitement à la chaleur humide, ou dans des solutions salines à 80°C fait disparaître cette aptitude à la saponification des acétates neutris (79).

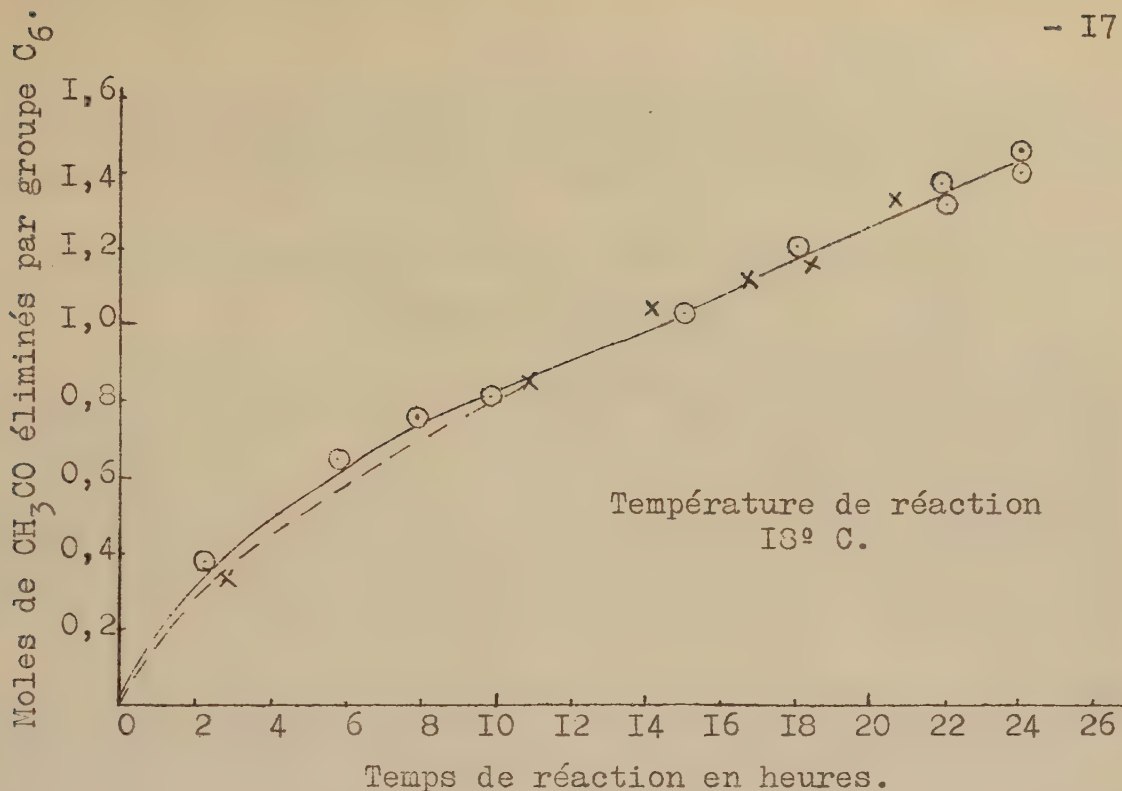
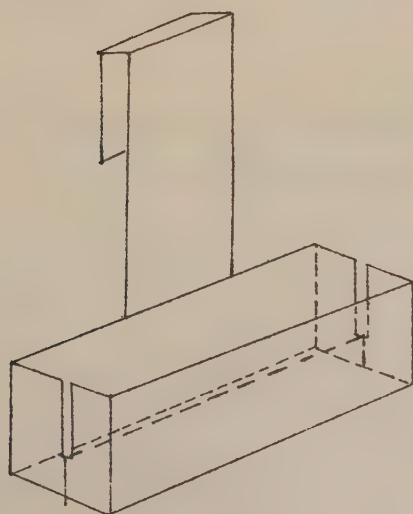


Fig. 3.

Comparaison entre les vitesses de saponification de la Cellite par l'ammoniaque 2,2 N. (d'après HESS & TROGUS) (71).

○—○ en système homogène : Dioxane-Méthanol-eau : 2:0,75:0,75

x--x en système hétérogène : Méthanol-eau : 2,75 : 0,75.



Echantillon de fil
à couper au microtome.

Fig. 4.

Moule à inclusion.

L'influence prépondérante de la vitesse de diffusion sur le processus de la saponification microscopiquement hétérogène rend donc illusoire toute étude d'ordre cinétique.

2° - Vitesse de réaction très inférieure à la
vitesse de diffusion. $V_r < V_d$

Les bases faibles, l'ammoniaque en particulier, donnent lieu à une réaction de ce type. Elle se poursuit dans toute la masse du brin. Après saponification partielle et teinture par un colorant direct, l'examen microscopique des coupes de brins révèle une teinture absolument homogène (35). La "période d'induction" subsiste cependant en milieu aqueux. Par addition d'alcool, elle disparaît, la vitesse de réaction suit alors la même loi qu'en milieu homogène (acétate en solution) (71) (Fig.3).

A l'échelle moléculaire ces conclusions ne sont cependant pas rigoureusement exactes. La vitesse de diffusion est en effet beaucoup plus faible dans les régions cristallisées que dans les régions amorphes. VERMAAS et HERMANS (38) l'ont démontré par des examens aux rayons X de cellulose régénérée, acétylée; puis désacétylée. Nous sommes donc en présence d'une réaction purement topochimique du type "microscopiquement homogène".

Entre les deux types de réaction que nous avons examinés se situent évidemment une infinité de types intermédiaires.

Nous verrons en effet dans la deuxième partie de ce chapitre qu'il est possible d'accentuer ou de diminuer fortement le caractère hétérogène de la saponification par les bases fortes.

B. - SAPONIFICATION DE L'ACETATE DE CELLULOSE
DANS LE DOMAINE INDUSTRIEL.

Les différents procédés brevetés recherchent non seulement un degré de saponification variable, mais s'efforcent également de maintenir la vitesse de réaction dans des limites bien définies afin de pouvoir contrôler facilement la teneur finale en acide acétique et l'homogénéité du traitement (35,31). Selon le but recherché, on s'efforce d'obtenir une désacétylation soit superficielle, soit répartie dans toute l'épaisseur du brin, en faisant varier le rapport $\frac{V_d}{V_r}$.

.../...

a) Saponification superficielle ou microscopiquement hétérogène.

On utilise soit les bases fortes, la soude surtout(82), soit les sels de sodium d'acides faibles (83) : carbonates, phosphates, silicates, borates, etc... . On peut d'ailleurs réaliser un mélange tampon pour avoir une réaction plus régulière(84).

L'addition de certains adjuvants permet soit de diminuer la vitesse de diffusion : sels d'acides forts (85), aldéhydes à faible condensation en carbone (86), soit de l'augmenter : agents de gonflement tels que les alcools (87), l'acétone ou le dioxane (88).

Les produits tensio-actifs abrègent la période d'induction (89).

b) Saponification microscopiquement homogène.

Les adjuvants ci-dessus permettent également de freiner ou d'accentuer le caractère diffus de la saponification obtenue avec l'ammoniaque ou les amines. L'addition de faibles quantités de sels de métaux lourds catalyseraient la réaction(90).

c) Mode d'application.

La saponification peut se faire à différentes températures en un ou deux bains, ou même être localisée pour l'obtention d'effets de couleurs. Les tissus peuvent être imprimés avec une pâte contenant soit un agent de saponification, soit un agent protecteur. L'impression peut également consister en un prétraitement chimique ou physique (79), favorisant l'attaque ultérieure des régions intéressées alors que le reste du tissu demeure intact.

d) Domaines d'application.

Une affinité tinctoriale vis-à-vis des colorants directs, comparable à celle de la viscose ou du coton, s'obtenait avec une saponification superficielle de l'ordre de 10 à 20% (35,91). Ce traitement n'était pas sans inconvénients, les propriétés mécaniques de la fibre, à l'état humide en particulier, étaient fortement diminuées, d'où le grand nombre de procédés existants et l'abandon définitif de cette méthode.

Mais la saponification a été également utilisée dans d'autres buts : augmentation de la température de repassage,

amélioration du toucher et de l'infroissabilité des tissus, modification des propriétés hydrophiles, électriques, etc...., par saponification très légère de l'ordre de 0,4% (92).

La dernière application en date, de beaucoup la plus importante, est l'amélioration des propriétés mécaniques du fil par saponification. Le procédé qui consiste à augmenter l'allongement des fils d'acétate étirés sans altération de leur résistance, a fait l'objet de nombreux brevets (90bis). Par augmentation du taux d'étirage : 1000 à 2000% et saponification totale, la lanese obtient le FORTISAN. Le cycle acétylation de la cellulose, filature, étirage et saponification permet d'obtenir une cristallinité beaucoup plus accusée que celles des fibres naturelles. L'étirage direct des viscoses, même à l'état gonflé, ne permet pas d'obtenir des résultats comparables, le gel de cellulose n'étant pas suffisamment plastique pour supporter des taux d'étirage aussi importants.

La connaissance du processus de désacétylation est également intéressante dans un autre domaine. On peut en effet, chercher à éviter la saponification de l'acétate de cellulose quand des traitements de finissage impliquent un passage dans un bain alcalin. On remplace dans ce cas les bases fortes par des bases plus faibles (93,94) ou utilise des agents protecteurs (95). Il est également possible de merceriser le coton dans les tissus mixtes coton-acétate, en opérant très rapidement avec de la soude 30° Bé et à basse température (95bis).

C. - CONCLUSIONS.

Si l'étude théorique de la saponification a, comme nous l'avons vu, fait l'objet de très nombreux travaux, l'étude des propriétés des acétates partiellement désacétylés n'a été faite que par HERMANS (38). Il se plaçait d'ailleurs à un point de vue très particulier puisqu'il examinait les modifications de structure du gel cellulosique par acétylation suivie d'une saponification "microscopiquement homogène". Les résultats obtenus dans ce domaine par HESS et TROGUS (71) et CENTOLA (96) n'étaient pas valables puisque leurs conditions expérimentales entraînaient des actions de caractère "hétérogène".

Quant aux études pratiques de ces mêmes propriétés elles se limitaient au domaine très étroit de l'obtention d'une affinité colorimétrique correcte (35,77), par saponification superficielle.

Nous verrons dans les chapitres suivants comment nous avons été amené à étudier systématiquement l'évolution des propriétés des acétates progressivement saponifiés, afin d'essayer d'interpréter certaines observations faites au microscope sur des fils partiellement désacétylés par la soude.

CHAPITRE III.

-----:O=-----

RELATION ENTRE LA DESACETYLATION ET L'AFFINITE TINCTORIALE.

A. - DESACETYLATION MICROSCOPIQUEMENT HETEROGENE.

Nous avons vu que la saponification microscopiquement hétérogène par la soude permet d'après COLTOF et ses collaborateurs (77), d'observer l'existence de couches à teneur en acide acétique décroissant régulièrement du centre à la périphérie du brin (Fig. 1). En examinant au microscope des coupes de brins d'acétate de cellulose saponifié et teint par un colorant direct, il est donc possible d'avoir une idée qualitative de la variation de l'affinité tinctoriale en fonction de la teneur en acide acétique. Mais il faut pour cela employer une méthode d'observation beaucoup plus précise que celle dont font état les publications précédentes (35,77). Les auteurs examinent en effet des coupes d'épaisseur trop grande ($12\ \mu$), à des grossissements trop faibles (X200). Nous exposerons dans la première partie de ce chapitre notre technique expérimentale et les observations que nous avons faites. Dans la deuxième partie nous confirmerons les résultats obtenus en mesurant l'affinité tinctoriale d'une série d'échantillons préparés par une désacétylation microscopiquement homogène, de plus en plus importante.

a) Technique expérimentale.

Afin de faciliter les observations microscopiques nous avons utilisé un fil composé de brins relativement gros : Fil "Rhodia" de 150 deniers/13 brins (1).

1° - Obtention des échantillons saponifiés.

L'attaque par la soude était à dessein assez brutale, de façon à obtenir dans un même échantillon des brins plus ou moins saponifiés. De cette façon, nous pouvions examiner différents stades de réaction sur la même lame porte-objet. Cette

.../...

(1) Définition du denier : poids en grammes de 9.000 m. de fil.

désacétylation a été faite d'une part à la température ordinaire, d'autre part à chaud afin de pouvoir généraliser les phénomènes observés.

Saponification à 18-20° C.

Des échantillons de 3 grammes environ de fil ont été saponifiés dans de la soude N/2 pendant des temps variant de 10 à 30 minutes et atteignant 5 à 6 heures lorsque nous voulions obtenir de la cellulose complètement désacétylée. Nous utilisons un volume de bain de 1/50 (2). Le milieu réactionnel était agité de temps à autre.

Saponification à chaud.

Cette dernière a été faite à une température de 72° C, au bain-marie en utilisant les données du travail américain cité plus haut (35). Pour éviter l'évaporation du bain, les erlenmeyers de 350 cm³ utilisés, portaient un tube à reflux refroidi par l'air ambiant. Ce dispositif a été employé souvent dans notre travail, en particulier pour la teinture des échantillons.

Après saponification, le fil était rincé plusieurs fois à l'eau distillée, puis plongé pendant un quart d'heure dans une solution d'acide chlorhydrique très diluée (3 à 5 cm³ d'acide à 20° Bé par litre) afin d'éliminer complètement la soude retenue par la cellulose. Après un nouveau rinçage, les échantillons étaient séchés à l'air.

La méthode de TORII & YARSLEY (59,60) dont la précision était largement suffisante dans ce cas, a été utilisée pour la détermination de la teneur en acide acétique des échantillons. Le tableau II résume les conditions dans lesquelles ceux-ci ont été préparés.

T A B L E A U II.

Conditions de préparation et teneurs en acide acétique des échantillons saponifiés par la soude.

!Saponification de 3 g de !				Saponification de 3 g. de fil dans !			
!fil dans 150 cm ³ de soude !				150 cm ³ de soude à la concentration !			
! N/2 à 20° C. !				! voulue, à 72° C. !			
! N° !	!Temps de !	!CH ₃ COOH !	!	! N° !	!Concentra- !	!Temps de !	!CH ₃ COOH !
!	!réaction !	! en % !	!	!	!tion en !	!réaction !	! en % !
!	!en minutes !	!	!	!	!NaOH g/l. !	!en minutes !	!
! 1 !	! 10 !	! 48.5 !	!	! 6 !	! 4 !	! 5 !	! 48.2 !
! 2 !	! 20 !	! 33 !	!	! 7 !	! 4 !	! 20 !	! 43 !
! 3 !	! 25 !	! 20 !	!	! 8 !	! 2 !	! 5 !	! 23 !
! 4 !	! 30 !	! 14.5 !	!	! 9 !	! 2 !	! 15 !	! 11 !
! 5 !	! 3.600 !	! 0.1 !	!	! 10 !	! 20 !	! 20 !	! 0.8 !

(2) Ce terme sera employé tout au long de ce travail. Le dénominateur désigne le nombre de cm³ de réactif employés par gramme de fil.

2° - Teinture des échantillons.

Parmi les colorants directs, nous avons choisi les plus sélectifs entre l'acétate de cellulose et la cellulose régénérée. Alors que cette dernière est teinte fortement dans les conditions opératoires ci-dessous, l'acétate demeure absolument incolore.

Nous avons employé des solutions à 5 grammes par litre,
- de Bleu ciel direct verdâtre de Ciba;
- d'Ecarlate diazol N 8 B A de Ia C.F.M.C.

Cette concentration relativement élevée permettait d'augmenter les contrastes afin de faciliter les observations microscopiques ultérieures.

Les teintures ont été faites sur 1 gr. de fil en présence de 50 cm³ de solution de colorant. Les échantillons étaient entrés dans le bain quand celui-ci atteignait une température de $80 \pm 1^\circ$ C. Ils y séjournèrent pendant une heure. Les erlenmeyers portant des tubes à reflux étaient agités de temps à autre.

Après plusieurs rinçages à l'eau, le fil était plongé pendant 10 minutes dans un bain de savon à 5 g/l, à la température de 60° C afin d'éliminer le colorant qui n'était pas solidement fixé, rincés plusieurs fois, et séchés à l'air. Toutes ces manipulations étaient faites avec de l'eau permutée. Pour contrôler si le savonnage n'avait pas une influence sur la coloration des couches extérieures, nous avons également examiné des fils teints mais non savonnés.

3° - Examens microscopiques.

La préparation des coupes a été faite d'après la méthode habituelle. Nous avons cependant pris des précautions particulières afin de pouvoir descendre à des épaisseurs de coupes de l'ordre de 3μ .

Inclusion du fil dans la paraffine.

Chaque brin élémentaire doit être parfaitement enrobé, afin d'éviter des glissements lors de la coupe. Le fil sec était dégraissé dans le toluène, puis tendu entre les deux fentes d'un moule (Fig. 4) dans lequel nous coulions de la paraffine portée à une température de $60-70^\circ$ C. Le moule était alors

refroidi par immersion partielle dans l'eau froide. A partir du moment où une couche solide se formait à la surface, on immergeait complètement.

Après avoir coupé le noeud qui maintenait le fil tendu, le démoulage se faisait par chauffage brutal des parois du moule et renversement.

Coupe et montage de la préparation.

Après avoir taillé selon un profil trapézoïdal l'extrémité de la bougie obtenue, cette dernière était collée à chaud sur la platine d'un microtome classique.

Pour faciliter l'obtention de coupes convenables, le rasoir devait être parfaitement aiguisé et la vitesse du volant assez rapide. L'angle que fait l'axe de la bougie avec le fil du rasoir a également une grande importance pour d'aussi faibles épaisseurs de coupe.

Le ruban obtenu était déposé sur une lame porte-objet, lavée à l'alcool, avec deux ou trois gouttes d'une solution diluée de gélatine afin de le faire flotter. La lame porte-objet était placée sur une plaque de cuivre portée aux environs de 50° C, jusqu'à ce que la paraffine devienne parfaitement lisse et translucide. La lame était retirée et inclinée pour l'écoulement de l'eau; le ruban étant maintenu en place avec une petite aiguille lancéolée. Après un séchage de 24 heures à une température d'environ 37° C, la lame était plongée dans le toluène pour éliminer la paraffine. La préparation était enfin montée au Baume de Canada entre lame et lamelle.

Nous avons essayé également d'autres techniques de montage, non seulement afin de choisir la plus avantageuse, mais aussi afin de nous assurer que les traitements précédents ne modifiaient pas l'aspect des coupes au microscope.

Montage direct.

Pour éviter l'emploi de solvants, le ruban de paraffine était posé sur une lame, étendu à sec à une température de 35-39° C et monté directement au Baume de Canada. Au bout de quelques semaines, le milieu s'homogénéisait par dissolution de la paraffine.

Montage à l'huile de ricin.

Cette dernière remplace le Baume; l'aspect des coupes est le même que précédemment.

Coloration sur lame.

Les coupes étaient faites naturellement sur des échantillons non teints. Après dissolution de la paraffine dans le toluène la lame était immergée tout d'abord dans de l'alcool absolu, puis dans des solutions d'alcool à 95 et 70° pour passer finalement en milieu aqueux. La lame était recouverte de quelques gouttes d'une solution de Bleu ciel direct à 5 g/litre, pendant une demi-heure, lavée à l'eau distillée, puis aux alcools de concentrations croissantes pour repasser en milieu anhydre. Le montage classique au Baume de Canada était effectué après un dernier lavage au toluène.

b) Résultats expérimentaux.

Nos observations sont illustrées par six microphotographies (Fig. 5 à 10) qui correspondent à des stades de saponification de plus en plus avancés. L'examen systématique de la série des échantillons (numérotés de I à 5) préparés par saponification à la température ordinaire, nous amène aux constatations suivantes :

Echantillon N° I. - La teneur moyenne en acide acétique de 48,5% est de l'ordre de celle des tissus que l'on désacétylait il y a quelques années en vue de leur teinture. En bordure de la coupe on observe une couche fortement colorée, très mince, doublée à l'intérieur d'une zone plus claire. La partie centrale, très importante, est incolore, donc inattaquée (Fig. 5).

Echantillon N° 2. - Teneur en acide acétique : 33 %.

A l'échelle macroscopique le fil est teint plus intensément que le précédent. A l'échelle microscopique, la réaction ayant été, à dessein, très brutale, nous observons deux types de coupes différentes :

1°) Les zones colorées ont une épaisseur plus grande que précédemment, mais en bordure des parties saillantes apparaît une bande claire extrêmement mince (Fig. 6);

2°) La saponification est plus profonde. La zone claire extérieure qui commence à apparaître dans le premier type s'étend maintenant à tout le pourtour du brin, tandis que les deux autres couches ont légèrement progressé vers l'intérieur (Fig. 7).



Fig. 5 : 48,5 % CH_3COOH .

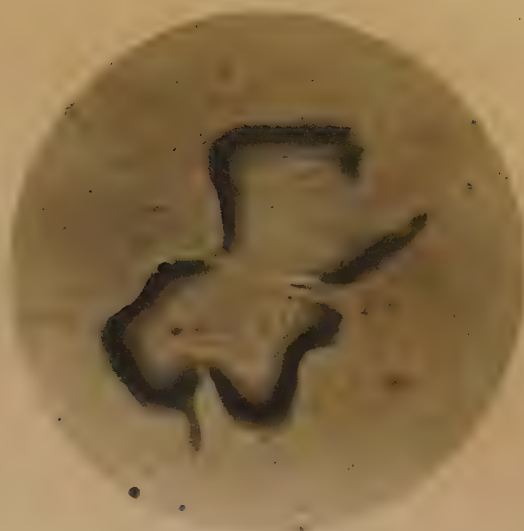


Fig. 6 : 33 % CH_3COOH
Type I.



Fig. 7 : 33 % CH_3COOH .
Type II.

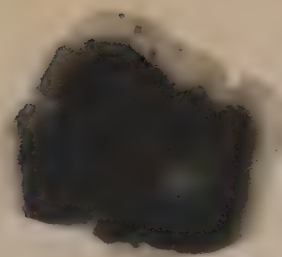


Fig. 8 : 20 % CH_3COOH .
Type II.

Microphotographies de coupes de brins élémentaires d'acétate de cellulose saponifiés en couches successives par de la soude N/2 et teints par un colorant direct (X 1000).

Echantillon N° 3. - Teneur en acide acétique : 20 %.

L'intensité de la teinture a encore augmenté. Au microscope nous observons l'existence de trois types différents :

1^o) L'aspect général est identique à celui du deuxième type observé plus haut. Les zones teintées ont simplement augmenté d'importance en progressant vers l'intérieur;

2^o) Le noyau non saponifié finit par disparaître et se colore en nuance claire. La couronne foncée s'est rapprochée du centre alors que la zone claire extérieure devient très importante (Fig. 8);

3^o) Le centre clair disparaît à son tour, au profit de la zone foncée, la couche extérieure occupant le reste de la coupe (Fig. 9).

Echantillon N° 4. - Teneur en acide acétique : 14,5%.

Nous retrouvons les trois types ci-dessus, mais le premier devient très rare, alors que le troisième prédomine nettement.

Echantillon N° 5. - Cellulose régénérée.

Cet échantillon est teint d'une façon moins intense que les deux précédents. Le brin apparaît au microscope comme étant coloré d'une façon homogène dans toute son épaisseur en une nuance dont l'intensité est comparable à celle de la couche extérieure que nous avons vu progresser tout au long de la réaction (Fig. 10).

Dans le cas du fil saponifié à 72° C (échantillons numérotés de 6 à 10), l'aspect des différents stades de réaction reste le même, mais les couches intermédiaires ont des épaisseurs beaucoup moins importantes. Nous avons vu que le caractère de la saponification était d'autant plus hétérogène que la vitesse de réaction était supérieure à la vitesse de diffusion. Quand la température s'élève, la première augmente donc plus rapidement que la seconde. Cette vitesse de diffusion peut d'ailleurs avoir un caractère anisotropique, les couches saponifiées étant parfois décentrées par rapport au brin.

Les observations précédentes sont tout-à-fait indépendantes de la méthode de préparation des coupes. Dans le cas de la coloration sur lame en particulier, la succession des différents stades est exactement la même. L'examen est cependant gêné

ans ce cas par le colorant qui se fixe entre les coupes de brins, le savonnage utilisé pour éliminer le colorant non absorbé n'a pas d'influence sur la répartition des couches internes.

En présence de ces résultats surprenants, il importait d'en rechercher une explication.

b) Interprétation de ces résultats.

Il avait été admis, jusqu'à présent, que l'affinité tinctoriale des acétates de cellulose augmentait avec la diminution de la teneur en acide acétique. Nous avons vu d'autre part, que COLTOF, WATERMAN et WOLF (77) avaient prouvé par dissolution fractionnée d'un fil partiellement saponifié, qu'entre la couche extérieure de cellulose régénérée et le noyau d'acétate non saponifié, existaient une série de couches intermédiaires dont la teneur en acide acétique allait croissant de l'extérieur vers l'intérieur (Fig. 1). Nous devons constater par conséquent, une diminution de coloration dans le même sens. Ceci n'est vrai que pour le début de la saponification. Les photos des figures 5 à 10 nous montrent que, si la réaction progresse bien de l'extérieur vers l'intérieur, l'intensité de la teinture passe par un maximum. Il nous faut donc admettre l'existence de composés intermédiaires dont l'affinité pour les colorants directs, est bien supérieure à celle de la cellulose régénérée.

Les études analogues qui ont été faites antérieurement (35, 77) se cantonnaient dans l'examen microscopique d'acétates peu saponifiés (teneur en acide acétique allant de 45 à 49%) en vue d'une application industrielle immédiate. Leurs auteurs n'ont donc pu apercevoir le maximum d'affinité tinctoriale que nous avons signalé pour la première fois en 1948 (97). Ils ne pouvaient examiner en détail les zones désacétylées qui sont encore, dans ce cas, très minces; ils devaient, en effet, être gênés par les phénomènes de diffraction existant sur le bord de leurs coupes trop épaisses (12μ).

Afin de vérifier l'hypothèse de l'existence d'un maximum d'affinité tinctoriale au cours de la désacétylation, nous avons soumis des fils d'acétate à une saponification diffuse par l'ammoniaque, afin d'obtenir toute une série d'acétates homogènes sur lesquels nous pourrions étudier systématiquement la variation d'affinité vis-à-vis des colorants directs, en fonction de la teneur en acide acétique.

.../...

B. - DESACETYLATION MICROSCOPIQUEMENT

HOMOGENE.

Nous avons utilisé l'ammoniaque comme agent de désacétylation. Dans une série d'essais préliminaires nous avons voulu nous assurer du caractère homogène de la saponification, par teinture et examens microscopiques des échantillons obtenus. Ces essais nous permettaient également de vérifier rapidement notre hypothèse de départ avant de pousser notre travail plus avant.

a) - Essais préliminaires qualitatifs.

Le caractère diffus de la réaction a été vérifié malgré les conditions défavorables dans lesquelles nous nous étions intentionnellement placé : utilisation du même fil que dans la première section de ce chapitre (brins de titre élevé : II,5 d/rin).

Le choix des conditions opératoires a été fait d'après les données d'un travail non publié fait par STUCHLIK (98) sur la vitesse de saponification de l'acétate de cellulose par l'ammoniaque.

Des échevettes de 10 grammes environ de fil ont été saponifiées à la température ordinaire dans des volumes de 100 cm³ d'ammoniaque pendant 14 heures. Les concentrations variaient avec la teneur en acide acétique que nous désirions obtenir. Les fioles utilisées étaient bouchées et agitées pendant toute la durée de la réaction. Plusieurs lavages répétés à l'eau suffisaient pour éliminer complètement l'ammoniaque qui n'est pas absorbée aussi fortement que la soude (indice de fin de lavage : neutralisé à la phénolphthaléine).

Nous avons obtenu une série de dix échantillons (tableau III) dont les teneurs en acide acétique ont été déterminées $\pm 1\%$ près par la méthode de TORII & YARSLEY (58 et 59).

La variation de la teneur en CH_3COOH en fonction de la concentration de la solution ammoniacale est reproduite sur la figure 12.

Après une teinture faite dans les mêmes conditions que précédemment, les coupes des échantillons partiellement saponifiés ont été examinées au microscope. Elles apparaissent teintées d'une façon uniforme dans toute l'épaisseur du brin (Fig. 11), quel que soit le degré de saponification. La réaction est donc bien "microscopiquement homogène".

.../...

T A B L E A U I I I .

Essais préliminaires : Teneurs en acide acétique des échantillons saponifiés dans des solutions d'ammoniaque de concentrations croissantes.

N°	NH ₃ %	CH ₃ COOH %	N°	NH ₃ %	CH ₃ COOH %
1	2.3	49	6	4.8	35.5
2	3.5	46	7	5.3	27.5
3	3.9	43	8	6	14
4	4.2	41.5	9	12	2
5	4.4	37	10	16	0

Le simple examen de la teinte des échantillons obtenus confirme l'existence d'une série d'acétates intermédiaires dont l'affinité tinctoriale vis-à-vis du Bleu ciel direct verdâtre est bien supérieure à celle de la cellulose régénérée obtenue en fin de réaction. Le fil correspondant à l'essai N° 2 (46% d'acide acétique) est teint en bleu très clair. Cette coloration augmente pour arriver à un bleu marine très foncé (essais N° 6 à 8) et diminuer ensuite pour les deux derniers échantillons.

L'existence d'une anomalie aussi nette dans l'affinité tinctoriale d'acétates partiellement saponifiés nous incita à préparer un grand nombre d'échantillons pour l'étude quantitative de ce phénomène en fonction de la teneur en acide acétique. Les quantités préparées devaient être d'autre part, suffisantes pour permettre une étude complète des propriétés physiques de ces échantillons.

b) Etude quantitative de la variation d'affinité tinctoriale en fonction du degré de saponification.

1°) Préparation d'une gamme importante d'acétates saponifiés.

Afin de faciliter les manipulations, nous avons abandonné le fil continu et utilisé de la fibre "Rhodia" titrant 5 deniers au brin, dont la teneur initiale en acide acétique était de 54,5%.

.../...

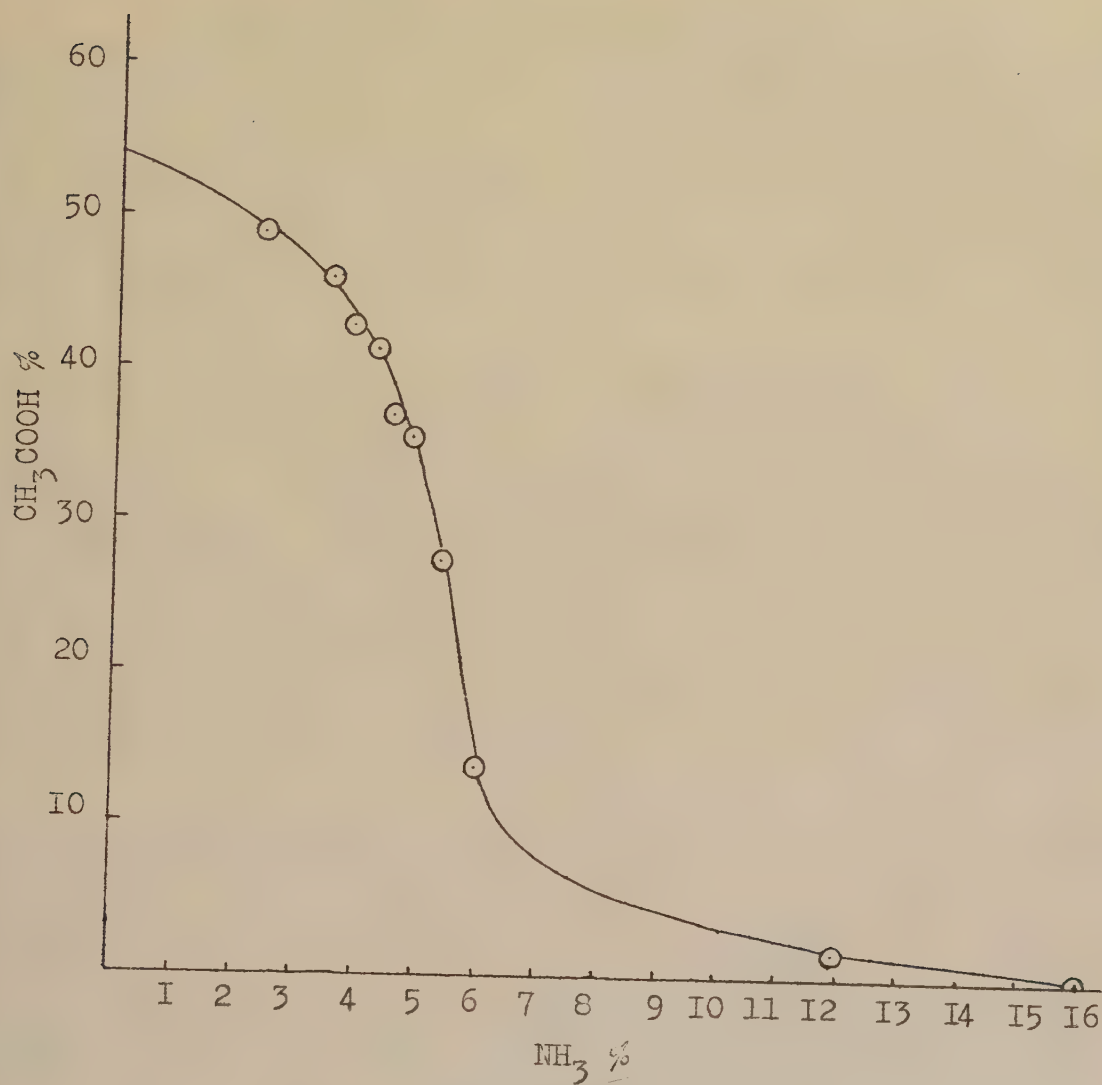


Fig. 12.

Teneur en acide acétique des échantillons saponifiés en fonction de la concentration en ammoniacque du bain :

Temps de réaction : 14 heures.

Température : 20° C.

Volume de bain : 1/10.

Lors de ces préparations nous nous sommes heurté à deux difficultés principales :

- la désacétylation était difficilement uniforme dans toute la masse de l'échantillon, d'où la nécessité d'une augmentation du volume de bain employé (1/30 au lieu de 1/10 dans la série d'essais préliminaires) et d'une agitation continuelle. Cette dernière, obtenue au moyen de secoueuses "va et vient", ne devait pas être trop rapide pour éviter le feutrage de la bourre. Ces précautions étant prises, nous avons pu, en général, limiter l'erreur maximum à ± 2 unités de la première décimale du titre en acide acétique.

- l'obtention du degré de saponification désiré n'était pas aisé, en particulier pour les teneurs en acide acétique correspondant au maximum de vitesse de désacétylation (voir Fig. I2). Il nous a donc fallu réaliser une réaction lente (durant de 10 à 66 heures) dans des conditions de température et de concentration en réactif bien déterminées; la température était maintenue à $\pm 2/10$ de degré près. Les deux secoueuses utilisées ont été placées dans une enceinte thermostatique à air. Sur le circuit de la source de chaleur (une lampe de 150 W) était placé un régulateur du type "toluène-mercure". L'agitation de l'air provoquée par le mouvement des secoueuses était suffisante pour que la température soit uniforme.

La préparation des solutions ammoniacales à la concentration désirée se faisait en diluant des volumes connus d'une solution commerciale à 17%. Ces volumes étaient mesurés avec une burette de 100 cm³, à laquelle était adapté un tube capillaire plongeant dans l'eau de dilution afin d'éviter toute évaporation. Le remplissage de la burette était automatique, le flacon de réserve étant isolé de l'atmosphère ambiante par une valve contenant de la soude 36°Bé. La vérification du titre des solutions ammoniacales ainsi obtenues s'est toujours montrée satisfaisante.

La saponification des échantillons était alors effectuée de la façon suivante :

Une quantité d'environ 40 grammes de fibre Rhodia, placée dans 1.200 cm³ d'une solution ammoniacale, était agitée sur la secoueuse pendant un temps déterminé. Les échantillons étaient ensuite rincés 5 à 6 fois par agitation, dans de l'eau permutée. La durée totale du rinçage atteignait 12 à 16 heures. Dans ces conditions la dernière eau de lavage demeurait neutre vis-à-vis de la phénolphthaléine. Les échantillons étaient alors séchés à l'air.

La détermination de leur teneur en acide acétique s'effectuait par la méthode décrite au chapitre I,

Nous avons rassemblé dans le Tableau IV toutes les indications concernant la préparation et la composition des échantillons obtenus.

2°) Teinture des échantillons.

Nous avons tout d'abord étudié la variation de l'affinité tinctoriale vis-à-vis des colorants directs, en fonction du degré de saponification, en utilisant le Bleu ciel direct verdâtre Ciba. La vérification de la généralité du phénomène mis en évidence a été faite avec d'autres colorants de la même classe.

Il nous a d'abord été difficile d'obtenir des échantillons teints d'une façon parfaitement homogène. Dans les conditions que nous avons adoptées précédemment : 1 h. à 80° C dans un bain à 5 g/litre, la vitesse et l'intensité de la teinture étaient beaucoup trop grandes. Nous avons abaissé la concentration à 1 g/litre et augmenté le volume de bain employé jusqu'à 1/100.

Afin que les conditions de teinture soient exactement comparables pour tous les essais, nous avons tout d'abord utilisé la méthode suivante qui permet de traiter plusieurs échantillons de fibre dans un seul bain.

α) -- Teinture en sachets.

Les échantillons à teindre étaient enfermés dans des sachets en toile d'acétate de cellulose à mailles très larges, afin de ne pas gêner la circulation du colorant. Les sachets étaient numérotés à l'encre indélébile et fermés par un cordonnet d'acétate.

Cette teinture était faite dans un ballon de 5 litres plongé dans un thermostat réglé à $80 \pm 1/10$ de degré C. Le bouchon de ce ballon portait un thermomètre et un réfrigérant par lequel passait un agitateur mécanique de forme hélicoïdale.

L'équilibre de température étant réalisé, les sachets étaient plongés dans le bain. Après une heure de teinture, ils étaient rincés abondamment par agitation dans de l'eau permutée, puis plongés dans un bain de savon à 5 g/litre, à 60° C pendant 10 minutes. Après un nouveau rinçage ils étaient séchés à l'air.

modifications de préparation et teneurs en acide acétique des échantillons saponifiés par l'ammoniaque.

N°	Temps	Température ° C	Concentra- tion NH ₃ g/100 cm ³	Teneurs en CH ₃ COOH %	N°	Temps	Température ° C	Concen- tration NH ₃	Teneurs en CH ₃ COOH %
I				Cellulose viscose	23	48 h.	29	0.78	24.0
2	4 j.	23 ± 2	17.3	0	24	"	28	0.81	27.4
3	7 j.	"	"	"	25	"	29	0.76	27.8
4	14 j.	"	"	"	26	37 h.	28	1.1	28.8
5	14 h.	"	"	"	27	48 h.	29	0.71	29.3
6	10 "	"	NaOH N/2	1.6	28	62 h.	29	0.68	30.3
7	"	"	7.3	2.2	29	66 h.	29	0.64	31
8	"	"	6.8	2.6	30	48 h.	29	0.70	32.5
9	"	"	6.5	3	31	66 h.	29	0.57	33.2
10	"	"	6.2	3.4	32	48 h.	28	0.68	33.5
11	"	"	6.3	4	33	37 h.	27	1.0	34.7
12	"	"	6.2	4.7	34	48 h.	27	0.8	35.4
13	"	"	6.3	6.7	35	27 h.	29	0.98	35.7
14	"	"	5.8	10.5	36	66 h.	29	0.57	36.5
15	"	2/10	4.4	12.2	37	62 h.	29	0.56	40.1
16	"	2/10	4.2	13.6	38	66 h.	29	0.42	40.5
17	"	2/10	4.1	14.3	39	24 h.	21	1.27	43.2
18	"	2/10	4.0	14.7	40	"	21	0.99	48.7
19	"	2/10	4.2	15.4	41	"	21	0.71	49.8
20	"	2/10	3.9	17.5	42	"	"	0.42	52.5
21	48 h.	29	1.0	20	43	acétate	initial		54.5
22	62 h.	29	0.95	22					
			0.74						

La coloration des échantillons n'était pas très homogène. Malgré l'agitation, le colorant ne devait pas circuler suffisamment à l'intérieur des sachets. Ces teintures étaient également difficilement reproductibles, l'opération dite de savonnage étant trop brève pour être convenablement contrôlée.

β) - Teinture de longue durée.

Pour augmenter la régularité des résultats nous avons préféré teindre jusqu'à l'équilibre. Cette méthode utilisant de faibles concentrations en colorant, permet d'éviter le phénomène de "placage" à la surface des brins, donc de supprimer le "savonnage".

Nous avons utilisé comme thermostat un grand bain recouvert d'une couche d'huile dont la température était réglée à $80 \pm 1/10$ de degré C. On plaçait dans ce thermostat des erlenmeyers contenant la solution de colorant et portant un tube réfrigérant à air. L'introduction des échantillons à teindre était faite au moment où l'équilibre de température était réalisé. Les bains de teinture étaient agités de temps à autre. Avec les concentrations utilisées, la teneur en colorant des échantillons demeurait constante au bout de 12 à 24 heures. Les échantillons étaient alors séparés du bain de teinture et rincés plusieurs fois.

Afin de pouvoir déduire la quantité de colorant monté sur la fibre à partir de la concentration du bain de teinture épuisé, nous avons teint des poids de fibre conditionnée, correspondant exactement à 1 gramme de matière sèche, dans 150 cm³ de solution. Nous avons donc tracé la courbe de la reprise en atmosphère (à 65% d'humidité relative) en fonction de la teneur en acide acétique (cf. chapitre IV, Section A).

Nous utilisons d'autre part, 150 cm³ d'une solution de colorant à la concentration désirée. Après teinture, les échantillons étaient séparés du bain par décantation, et rincés quatre ou cinq fois par agitation d'un quart d'heure dans 50 cm³ environ d'eau distillée. La dernière eau de lavage devait demeurer incolore. Le bain épuisé et les eaux de lavage étaient filtrés sur laine de verre et amenés à un volume de 500 cm³ dans un ballon jaugé. Ces solutions étaient ensuite dosées colorimétriquement.

Les échantillons teints étaient enfermés dans des sachets en tissu d'acétate, pour un dernier rinçage d'une heure, par agitation violente dans un volume d'eau de 1 à 2 litres, à

température ordinaire. Le colorant ne dégorgeait pratiquement pas.

Cette méthode de teinture nous a permis d'obtenir des résultats facilement reproductibles, avec une précision suffisante.

3°) Dosage du colorant monté sur la fibre.

La quantité de colorant absorbé par nos échantillons a été mesurée de deux façons :

- 1°/ par dosage colorimétrique des bains de teinture épuisés;
- 2°/ par désorption du colorant et dosage colorimétrique des désorbats.

Les colorants que nous avons utilisés contiennent de fortes proportions de sels minéraux qui facilitent la montée du colorant. Cet "effet de sel" est d'une grande importance (99). Nous avons toujours utilisé le même échantillon de colorant commercial pour que le rapport $\frac{\text{poids de colorant}}{\text{poids de sel minéral}}$ demeure constant pour toutes nos mesures.

Dans le cas du Bleu ciel direct verdâtre de Ciba, il nous était facile de connaître la teneur en colorant pur du mélange commercial. Sa formule est en effet la suivante :(99bis).



soit : $C_{34}H_{26}N_6O_{16}S_4Na_4 = 994$.

Nous avons utilisé pour ce dosage la méthode de INECHT et HIBBERT (100) où les groupements azoïques sont réduits par le chlorure titaneux en milieu acide:

100 cm³ d'une solution contenant 0,1301 g de colorant étaient portés à l'ébullition avec barbotage de gaz carbonique pour éliminer l'oxygène dissous. Après refroidissement on ajoutait 10 cm³ d'HCl et 20 cm³ de TiCl₃ N/25. A l'ébullition, la réduction se fait très rapidement. L'excès de Ti⁺⁺⁺ était dosé à froid par une liqueur N/25 d'alun de fer, en présence de sulfo-cyanure de potassium. Le mélange utilisé tout au long de ce travail contenait 35.2% de colorant pur.

Nous n'avons pu nous procurer la formule exacte des autres colorants utilisés :

Ecarlate diazol N 8 B A
Vert chlorantine Lumière B L L
Orange chlorantine Lumière 2 R.L.

Les dosages n'ont donc pas été possibles dans ce cas, les quantités de colorant absorbées seront données en "colorant chargé".

α) Dosage colorimétrique des bains de teinture épuisés.

Tous les dosages colorimétriques de ce travail ont été effectués avec le photocalorimètre de Mounier. Nous déterminions la concentration en colorant des 500 cm³ de solution où étaient réunis les bains de teinture et les eaux de lavages des échantillons.

Soit C' cette concentration en g/l et C la concentration des 150 cm³ de bain initial. La quantité Q% de colorant, montée sur 100 gr. de fibre sèche est donnée par l'équation :

$$Q \% = \frac{150 \times C}{1000} - \frac{500 \times C'}{1000} \times 100 = 15 C - 50 C'$$

β) Désorption du colorant monté sur la fibre.

Le colorant monté sur nos échantillons était désorbé au moyen des mélanges eau-pyridine. Cette méthode préconisée en

1928 par RATELADE & TCHETVERGOFF (101) a été reprise par NEALE (102) en 1936. On lui donne, assez injustement d'ailleurs, le nom de "Méthode de Neale".

D'après RATELADE & TCHETVERGOFF, les solutions eau-pyridine de concentration en pyridine allant de 20 à 80%, ont la propriété de désorber presque complètement les colorants directs montés sur la cellulose. Ces auteurs opèrent à 70° C pendant $\frac{1}{2}$ heure à 1 heure.

NEALE utilise des solutions à 25% de pyridine. Une telle concentration provoque la dissolution partielle des échantillons à forte teneur en acide acétique. Par dilution ultérieure des désorbats un louche apparaît, ce qui enlève toute signification aux mesures colorimétriques. Nous avons donc déterminé la concentration en pyridine, nous permettant une désorption suffisamment complète du colorant sans dissolution de l'échantillon.

Dans une série d'essais préliminaires, nous avons immergé des échantillons incolores à 25, 40 et 48% d'acide acétique dans des solutions eau-pyridine à 2,5 - 5 - 10 - 15 et 20% de pyridine, à 70° C, pendant une heure. Après refroidissement et dilution 1/5, la densité optique était mesurée à l'électrophotomètre. Nous ne constatons aucune augmentation de densité pour les mélanges allant jusqu'à 15% de pyridine. Au-delà, le louche apparaissant par dilution devenait gênant pour les mesures colorimétriques. Les solutions à 15% de pyridine désorbent à peu près complètement le colorant monté sur la fibre quelle que soit sa teneur en acide acétique. Néanmoins, pour que les mesures aient une précision suffisante, nous avons été conduit à adopter la méthode suivante :

On place 0,3 gr. de fibre teinte (poids sec) dans un erlenmeyer de 150 cm³ portant un tube à reflux avec 50 cm³ d'une solution à 15% de pyridine dans l'eau. La désorption se fait au bain marie à 70° C pendant une heure. Le désorbat est alors filtré sur laine de verre. L'échantillon, après lavage avec un faible volume d'eau distillée, est soumis à deux nouvelles désorptions.

Les désorbats et les eaux de lavage sont amenés à 250 cm³ dans un ballon jaugé. Les solutions obtenues sont ensuite dosées à l'électrophotomètre.

La quantité de colorant restant alors sur la fibre correspond à environ 0,2% de la quantité initiale, ce qui est négligeable par rapport aux autres sources d'erreurs.

.../...

Ce contrôle de l'efficacité de la désorption a été fait par dosage colorimétrique d'une solution dans l'acide phosphorique pur d'un échantillon désorbé.

8) Dosage colorimétrique des désorbats.

Les solutions obtenues étaient dosées au colorimètre soit directement, soit après dilution selon la quantité de colorant désorbé. Les courbes d'étalonnage (densité optique en fonction de la concentration) devaient être tracées pour chacun des colorants utilisés avec des solutions ayant la même concentration en pyridine que les désorbats. Pour certains colorants en effet, la courbe correspondant aux solutions aqueuses n'a pas la même pente que celle des solutions hydropyridiniques.

Nous nous sommes, d'autre part, assuré que la densité optique de ces solutions n'évolue pas par chauffage à 70° C.

Soit C'' la concentration en g/l du désorbat, le pourcentage de colorant monté sur la fibre est égale à :

$$Q'\% = \frac{C'' \times 250 \times 100}{1000 \times 0,3} = \underline{\underline{C'' \times 83,3.}}$$

Comme nous le verrons plus loin, cette valeur $Q'\%$ concorde avec la valeur $Q\%$ déduite de la concentration des bains épuisés, à $\pm 2\%$. Nous avons utilisé la moyenne

$$\frac{Q + Q'\%}{2}$$

pour établir les courbes des figures I3 et I4.

4°) Résultats.

α) Teintures au Bleu ciel direct verdâtre de Ciba. (Tableau V).

Nous avons utilisé des bains à différentes concentrations en colorant pur :

I/	0,352	g/l.
2/	0,1	g/l.
3/	0,0352	g/l.

.../...

Ces numéros correspondent aux courbes de la figure I3 dont les ordonnées ont été calculées de telle façon que les pourcentages de colorant absorbés par la cellulose régénérée soient représentés par un point commun.

Vers 48% la fibre est à peine salie par le colorant. Puis l'affinité augmente rapidement jusqu'à une teneur en acide acétique d'environ 28-29%. On observe ensuite un maximum très aplati s'étendant entre 29 et 20% environ d'acide acétique. L'affinité s'abaisse alors jusque vers 13%, et à partir de cette teneur, diminue beaucoup plus rapidement jusqu'à la cellulose régénérée pure. L'affinité de cette dernière est presque égale à la moitié de celle des acétates de la région du maximum. Elle demeure cependant deux fois et demie plus forte que celle de la viscose (à grosseur de brin égale) teinte dans les mêmes conditions, à titre de comparaison. D'autre part, les échantillons de cellulose régénérée obtenus par saponification soit par l'ammoniaque pendant 4, 7 et 14 jours, soit par la soude pendant 14 heures, ont des affinités tinctoriales identiques.

Les courbes correspondant aux concentrations initiales en colorant pur de 0,352 g/l et 0,1 g/l se superposent pratiquement. Pour une concentration plus faible : 0,0352 g/l, l'ampleur du phénomène diminue mais la courbe garde une forme identique à la précédente.

β) Vérification du phénomène avec d'autres colorants directs.

Nous avons utilisé :

- le Vert chlorantine Lumière B L L : Fig. I4, courbe 1,
- l'Orange chlorantine Lumière 2 R L: " " " 2,
- l'Ecarlate diazol N 8 B A " " " 3.

La concentration du bain initial était de 0,3 g/l de colorant commercial. Les résultats expérimentaux, donnés dans le Tableau VI, sont des pourcentages de colorant chargé.

.../...

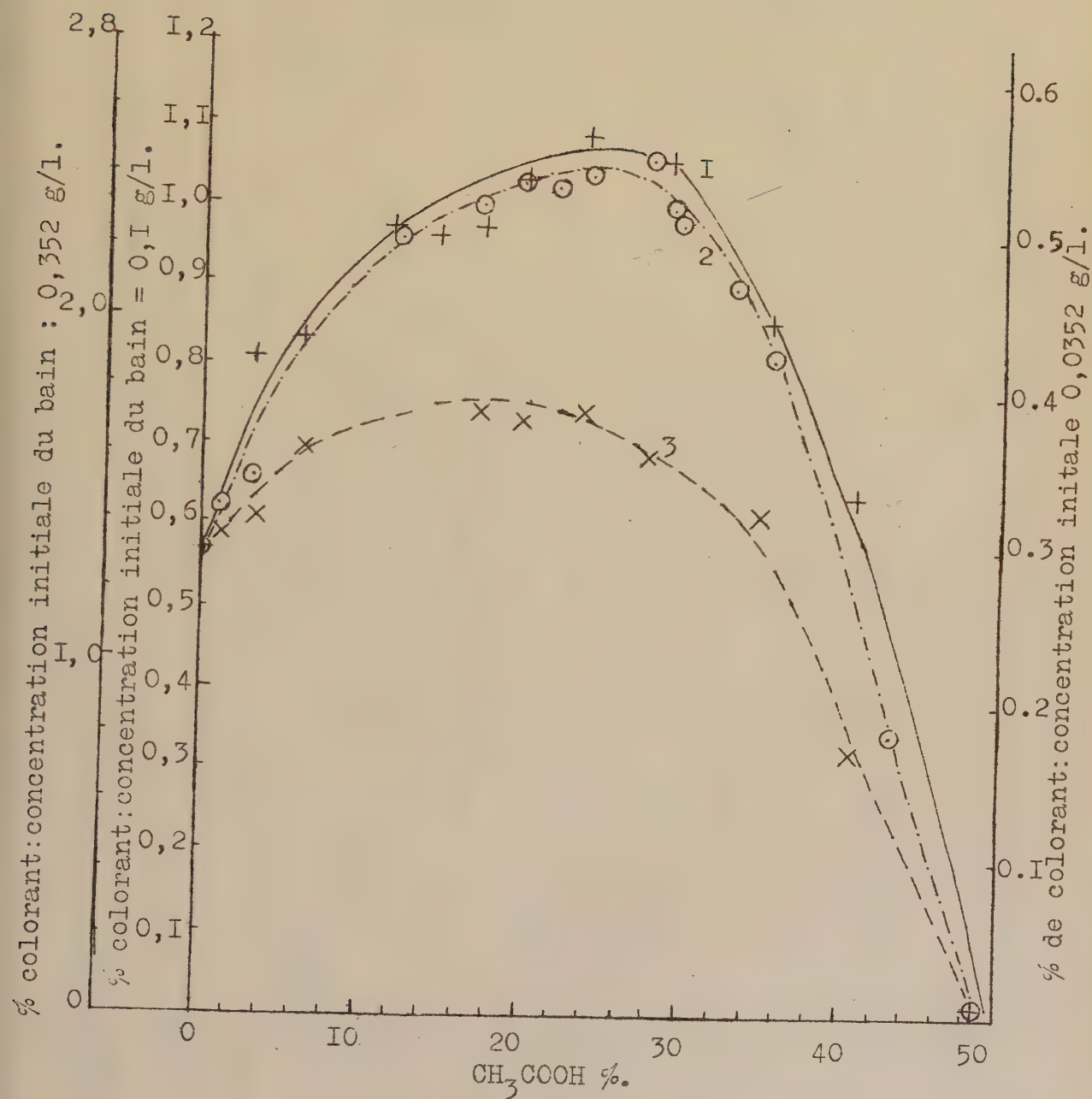


Fig. 13.

Pourcentage de Bleu ciel direct verdâtre monté sur la fibre, en fonction de la teneur en acide acétique.

+—+ Courbe 1. Concentration initiale : 0,352 g/l.

o---o Courbe 2. " " : 0,100 "

x---x Courbe 3. " " : 0,0352 "

Pourcentages de Bleu ciel direct verdâtre montés sur les échantillons de fibre "Rhodia" saponifiée pour des bains de concentrations en colorant décroissantes (Fig. I3).

Pourcentages de Bleu ciel direct verdâtre montés sur la fibre pour des concentrations initiales de :		0,352 g/l (Courbe 1)				0,1 g/l (courbe 2)				0,0352 g/l (courbe 3)			
Pourcentages d'acide acétique	Q %	Q' %	Moyenne	Q %	Q' %	Moyenne	Q %	Q' %	Moyenne	Q %	Q' %	Moyenne	
Viscose	0.57	0.56	0.56 ± 0.01	0.20	0.20	0.20 ± 0.01	0.29	0.31	0.30 ± 0.01	0.32	0.32	0.31 ± 0.01	
0	1.32	1.35	1.33 ± 0.02	0.575	0.64	0.63 ± 0.01	0.36	0.40	0.38 ± 0.02	0.38	0.39	0.39 ± 0.01	
1.6	1.86	1.88	1.89 ± 0.03	0.92	0.92	0.96 ± 0.04	0.40	0.40	0.40 ± 0.02	0.40	0.40	0.40 ± 0.01	
3.4	1.96	1.89	1.93 ± 0.04	1.00	1.00	1.00 ± 0.01	0.36	0.38	0.38 ± 0.02	0.38	0.39	0.39 ± 0.02	
6.7	2.12	2.16	2.14 ± 0.02	1.04	1.02	1.03 ± 0.01	0.38	0.40	0.39 ± 0.01	0.39	0.40	0.40 ± 0.01	
12.2	2.21	2.30	2.25 ± 0.05	1.06	1.04	1.05 ± 0.01	0.35	0.37	0.36 ± 0.01	0.36	0.37	0.37 ± 0.01	
14.3	2.29	2.25	2.27 ± 0.02	0.98	0.95	0.97 ± 0.03	0.35	0.35	0.35 ± 0.02	0.35	0.35	0.35 ± 0.02	
17.5	2.40	2.45	2.42 ± 0.03	0.87	0.82	0.84 ± 0.02	0.35	0.35	0.35 ± 0.02	0.35	0.35	0.35 ± 0.02	
20.0	2.51	2.58	2.54 ± 0.04	0.79	0.79	0.81 ± 0.02	0.35	0.35	0.35 ± 0.02	0.35	0.35	0.35 ± 0.02	
22.0	2.47	2.43	2.45 ± 0.02	0.33	0.37	0.35 ± 0.02	0.16	0.17	0.17 ± 0.01	0.16	0.17	0.17 ± 0.01	
24.0	2.00	2.05	2.02 ± 0.03	0.01	0.01	0.01 ± 0.01							
27.8	1.52	1.48	1.50 ± 0.02										
28.8	0.03	0.03	0.03										
29.3													
31.0													
35.7													
40.5													
43.2													
48.7													

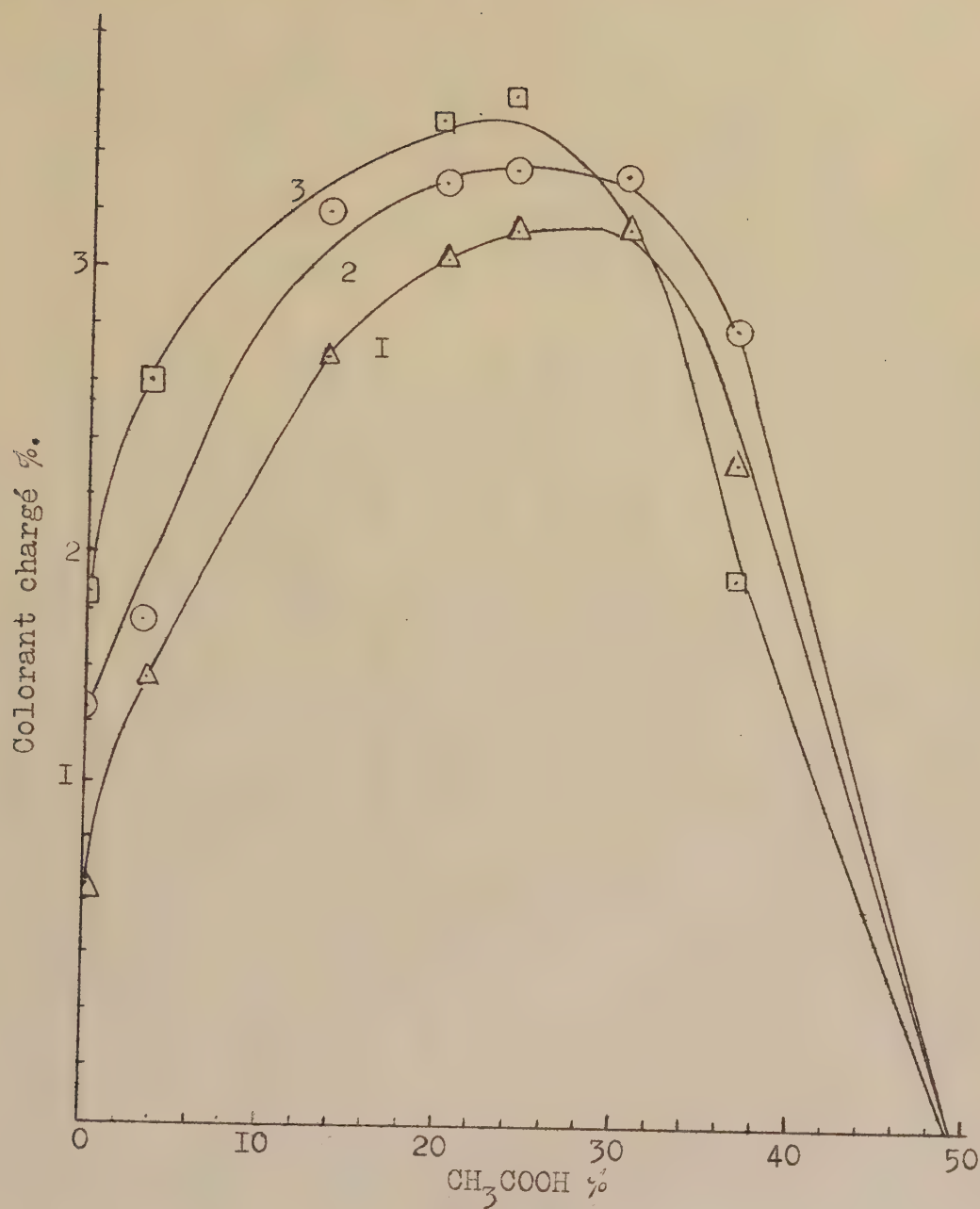


Fig. I4.

Pourcentage de colorant chargé monté sur la fibre en fonction de la teneur en acide acétique :

- Courbe 1. Vert chlorantine
- , Courbe 2. Orange chlorantine
- Courbe 3. Ecarlate diazol N 8 B A .

T A B L E A U VI.

Pourcentages de différents colorants montés sur les échantillons de fibre "Rhodia" saponifiée pour des bains contenant 0,3 g/l de colorant chargé.

Pourcentages d'acide acétique	Pourcentages de colorants montés sur la fibre.									
	Vert chlorantine			Orange chlorantine			Ecarlate			Diazol.
	Q %	Q' %	Moyenne	Q %	Q' %	Moyenne	Q %	Q' %	Moyenne	
Viscose	0.62	0.65	0.63 ± 0.02	0.30	0.33	0.31 ± 0.02	0.72	0.76	0.74 ± 0.02	
0	1.44	1.47	1.45 ± 0.02	0.94	0.91	0.92 ± 0.02	1.8	1.9	1.85 ± 0.05	
3.4 ± 0.1	1.77	1.73	1.75 ± 0.02	1.50	1.60	1.55 ± 0.05	2.58	2.64	2.6 ± 0.05	
13.6 ± 0.1	3.3	3.1	3.2 ± 0.1	2.66	2.75	2.7 ± 0.05	3.23	3.18	3.2 ± 0.03	
20 ± 0.5	3.3	3.4	3.3 ± 0.1	3.00	3.15	3.05 ± 0.1	3.5	3.6	3.5 ± 0.1	
24 ± 0.2	3.35	3.4	3.35 ± 0.05	3.12	3.17	3.15 ± 0.03	3.64	3.56	3.6 ± 0.05	
30.3 ± 0.1	3.31	3.36	3.34 ± 0.03	3.10	3.21	3.15 ± 0.06	3.20	3.10	3.15 ± 0.05	
36.5 ± 0.4	2.7	2.9	2.8 ± 0.1	2.30	2.37	2.33 ± 0.04	2.0	1.8	1.9 ± 0.1	

La forme des courbes obtenues est quelque peu différente de celle correspondant au Bleu ciel direct. L'affinité maximum va même jusqu'à atteindre une valeur trois fois supérieure à celle de la cellulose complètement désacétylée (Orange chlorantine lumière 2 R L). Mais elles gardent les trois principaux profils décrits ci-dessus. La viscosité a toujours une affinité de 2 à 3 fois moins grande que celle de notre cellulose régénérée.

C. - CONCLUSIONS.

Comme nous l'avons déjà signalé, on admettait jusqu'à présent, que la cellulose obtenue par saponification de l'acétate possédait vis-à-vis des colorants directs, une affinité toujours supérieure à celle des acétates partiellement désacétylés. Cette affirmation semblait légitime, bien que ne reposant sur aucune base expérimentale sérieuse. Nos observations la contredisent formellement. Quel que soit le type de désacétylation, homogène ou hétérogène, il existe une série d'acétates intermédiaires dont l'affinité tinctoriale est bien supérieure à celle de la cellulose complètement désacétylée. Les observations faites sur les échantillons saponifiés par l'ammoniaque montrent que le maximum de teinture se situe entre 20 et 30% d'acide acétique, c'est-à-dire pour une composition légèrement inférieure à celle qu'aurait un monoacétate de cellulose (29,43%).

Il faut remarquer également qu'une très faible teneur en acide acétique (1,6% par exemple) suffit à augmenter notablement l'affinité tinctoriale de la cellulose.

Le caractère de nouveauté de ces phénomènes avait fait l'objet de deux de nos publications préliminaires (97-103), où nous avons simplement décrit les faits observés.

Il apparaissait cependant utile de rechercher la raison de ce maximum d'affinité tinctoriale, ne serait-ce que dans le but de préciser nos connaissances sur le mécanisme de la fixation des colorants directs sur les fibres cellulosiques. C'est donc par une étude des propriétés physicochimiques de nos échantillons d'acétate que nous avons poursuivi notre travail, étude qui fera l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV.

-----:O=:-----

ETUDE DES PROPRIETES DES ACETATES

PROGRESSIVEMENT DESACETYLES.

Nous avons vu au Chapitre II que les travaux antérieurs se rapportant à l'étude des propriétés des acétates intermédiaires étaient peu nombreux. Les conditions dans lesquelles ils ont été effectués sont tout-à-fait différentes des nôtres. Les auteurs ont étudié des acétates obtenus soit par hydrolyse partielle de l'acétate primaire ou acétylation de fibres naturelles ou artificielles, soit par désacétylation de l'acétate filé ; avec de la soude caustique (réaction du type hétérogène).

Nous avons nous-même déterminé sur notre série d'échantillons désacétylés de façon homogène par l'ammoniaque (Chapitre III-B) :

- A) leur comportement vis-à-vis de l'eau (reprise et gonflement);
- B) leur surface spécifique (par adsorption d'azote);
- C) leur densité dans l'hélium;
- D) leur solvatation par l'eau.

A. - DETERMINATION DES TAUX DE REPRISES ET DES TAUX DE GONFLEMENT.

a) - Etude des taux de reprise.

Les fibres textiles à l'état anhydre, mises en présence d'une atmosphère humide, absorbent une certaine quantité d'eau jusqu'à un point d'équilibre fonction de la pression partielle de vapeur d'eau ou humidité relative : $\frac{p}{p_s} R H$. Les isothermes de sorption ont fait l'objet de nombreux travaux dans le domaine des celluloses naturelles ou artificielles (I04 à I07, I07bis, et I08bis). Les courbes absorption-désorption présentent une hystérèse très marquée.

.../...

Nous avons mesuré le taux de reprise de nos échantillons afin d'avoir une idée générale de l'évolution du phénomène en fonction du degré de désacétylation.

Des échantillons d'environ 1 g. de fibre ont été maintenus pendant 48 heures environ en atmosphère à 10° C. et 65% d'humidité relative (au delà de ce temps nous n'avons pas observé de variation de poids). Nous avons utilisé pour ces mesures, la chambre de conditionnement aménagée dans le Service de Monsieur le Chanoine PINTE (Institut de Recherches Textiles de LYON). Après détermination de leur poids conditionné, les échantillons étaient séchés jusqu'à poids constant : 7 à 12 heures à 100-105° C, et pesés à nouveau.

Le taux de reprise représente la différence entre le poids conditionné et le poids sec, ramenée à 100 g. de matière sèche.

Cette détermination n'est pas d'une très grande précision. Afin d'obtenir une courbe moyenne nous avons fait plusieurs déterminations sur chacun des échantillons que nous avons préparés. Les résultats sont donnés dans le Tableau VII et la courbe 1 de la figure 15.

T A B L E A U VII.

Taux de reprise des échantillons de fibre acétate progressivement désacétylée par l'ammoniaque.

CH ₃ COOH %	Taux de reprise %	CH ₃ COOH %	Taux de reprise %	CH ₃ COOH %	Taux de reprise %
Viscose	14.2	14.3	13.9	31.0	12.0
0	14.5	15.4	13.8	33.0	11.7
1.6	14.8	17.5	13.7	36.5	10.6
3.0	14.9	20.0	13.6	40.1	10.0
4.7	14.7	23.0	13.4	43.2	9.5
6.7	14.3	24.6	12.9	49.8	8
10.6	14.3	27.8	12.2	52.5	7.2
12.2	14.1	29.3	12.5	54.7	5.8

Le taux de reprise augmente régulièrement au fur et à mesure que la teneur en acide acétique diminue, accusant simplement un très léger maximum entre 0 et 5% d'acide acétique. On retrouve pour la cellulose régénérée en fin de saponification, un taux de reprise identique à celui de la viscose.

.../...

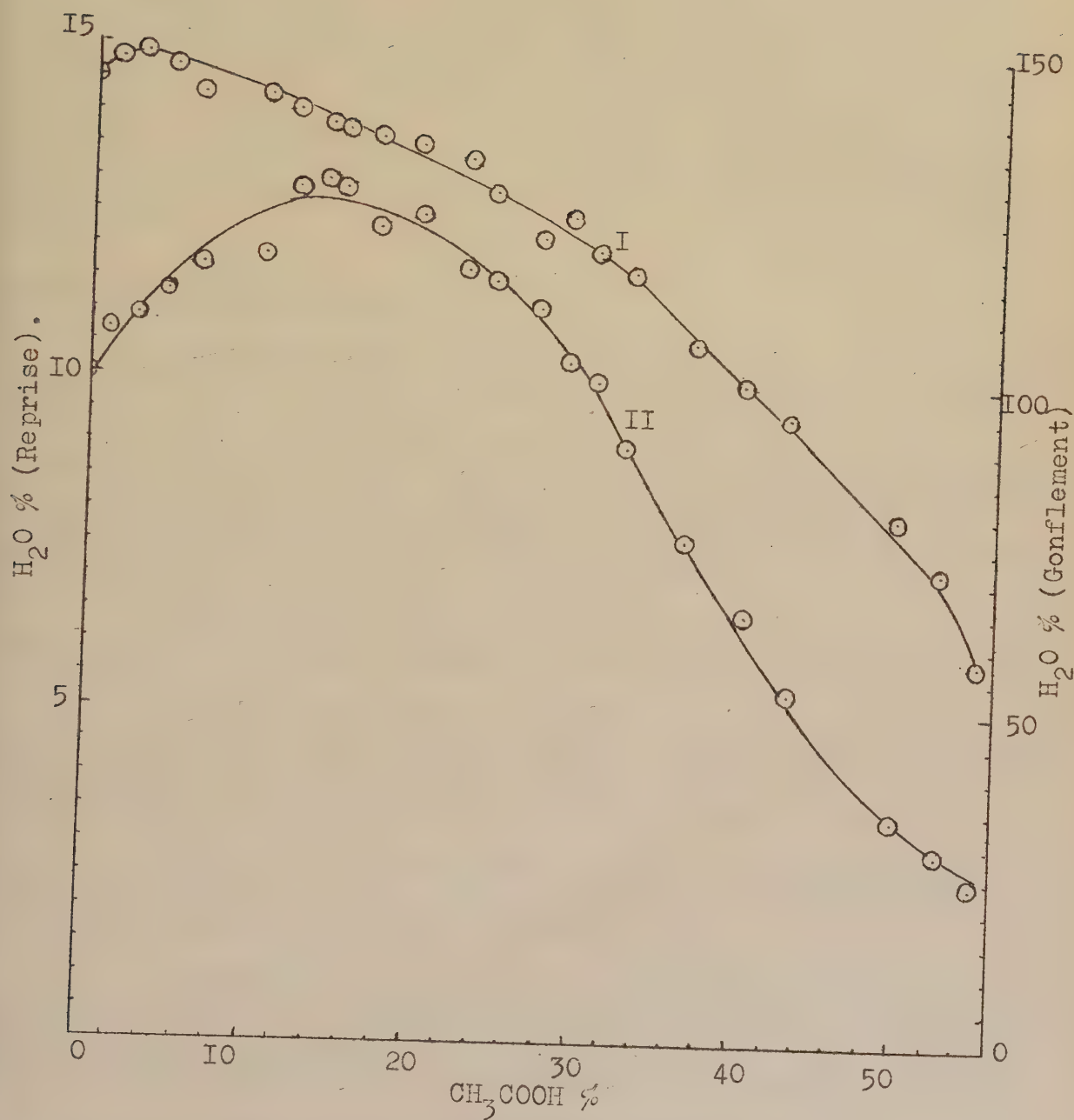


Fig. 15.

Variation du taux de reprise et de gonflement dans l'eau, en fonction de la teneur en acide acétique :

Courbe I. Taux de reprise.

Courbe II. Taux de gonflement.

b) Etude du gonflement dans l'eau.

La méthode habituellement employée est basée sur les observations de COWARD & SPENCER (108) qui ont comparé les vitesses d'élimination de l'eau par centrifugation dans le cas des fibres de coton et des fibres de verre. Quelques minutes de centrifugation avec une accélération d'environ 2000 g, suffisent pour que la teneur en eau interfibrillaire ne soit plus que de 5 à 10% dans le cas de la fibre de verre. Dans ces conditions, le coton retient encore 50% de son poids d'eau. La majeure partie de cette dernière est donc retenue à l'intérieur du domaine cellulosique.

Technique expérimentale.

Après des essais témoins sur laine de verre nous avons adopté les conditions très proches de celles adoptées par GUYOT (108bis).

Des échantillons d'environ 0,5 g. étaient immergés pendant 4 heures dans de l'eau distillée à la température ambiante. Après une centrifugation de 15 minutes à la vitesse de 3.500 tours/min. en tubes bouchés, les échantillons étaient rapidement placés dans des pèses-filtres et pesés.

Le gonflement est la différence entre les poids de la fibre essorée et sèche, ramenée à 100 g. de matière sèche.

La fibre de verre ne retient que 5% environ de son poids d'eau. Nous nous sommes attaché à toujours opérer dans les mêmes conditions pour que les résultats obtenus soient comparables entre eux, à une constante près (eau interfibrillaire).

Nous avons préféré cette méthode à la méthode microscopique de HERMANS qui ne peut s'appliquer que dans le cas de filaments modèles de section régulière (38).

Comme dans le cas de la détermination des taux de reprise, la précision obtenue est faible ($\pm 3\%$), les erreurs expérimentales sont cependant d'un ordre de grandeur bien inférieur aux variations observées d'un échantillon à l'autre.

Le Tableau VIII et la courbe n° II de la figure I5, rassemblant ces résultats, montrent que le pouvoir de gonflement augmente rapidement dès le début de la désacétylation pour atteindre une valeur maximum de 125% aux environs de 15% d'acide acétique. Il décroît ensuite jusqu'à une valeur de 100% pour la cellulose régénérée. Cette dernière gonfle d'ailleurs plus que la viscose qui ne garde que 80% de son poids d'eau.

.../...

T A B L E A U VIII.

Taux de gonflement dans l'eau, des échantillons de fibre acétate progressivement désacétylée par l'ammoniaque.

$\text{CH}_3\text{COOH} \%$	Gonfle- ment %	$\text{CH}_3\text{COOH} \%$	Gonfle- ment %	$\text{CH}_3\text{COOH} \%$	Gonfle- ment %
Viscose	82	14.3	130	31.0	100
0	98	15.4	129	33.0	90
1.6	107	17.5	123	36.5	76
3.0	109	20.0	125	40.1	65
4.7	113	23.0	117	43.2	53
6.7	117	24.6	115	49.8	34
10.6	119	27.8	111	52.5	29
12.2	129	29.3	103	54.7	24

Il est surprenant de constater que les évolutions de la reprise et du gonflement ne sont pas parallèles. Entre 0 et 12% d'acide acétique ces deux phénomènes varient en sens inverse.

D'autre part, le maximum de gonflement, contrairement à ce que nous attendions, ne coïncide pas du tout avec le maximum d'affinité tinctoriale. Ce dernier, nous l'avons vu, s'étend entre 20 et 30% d'acide acétique.

L'évolution des deux phénomènes étudiés ne semble donc pas en relation directe avec celle de l'affinité tinctoriale alors que ces trois propriétés, dans le cas des celluloses pures sont habituellement étroitement liées.

Nous reviendrons, dans le dernier chapitre de ce travail, sur les conclusions à tirer des mesures précédentes et nous passerons immédiatement à l'étude de la fibre à l'état sec.

B. - DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES FIBRES PROGRESSIVEMENT DESACETYLEES.

a) Description de la méthode utilisée.

Nous avons essayé de mettre ici en évidence l'apparition d'une certaine porosité au cours de la désacétylation, par la détermination des surfaces spécifiques de quelques-uns de nos échantillons. Nous avons employé pour cela la méthode de RUNAUER, EMETT & TELLER (113) ou "méthode BET", en traçant les isothermes d'adsorption de l'azote par la fibre, à la température de l'azote liquide.

.../...

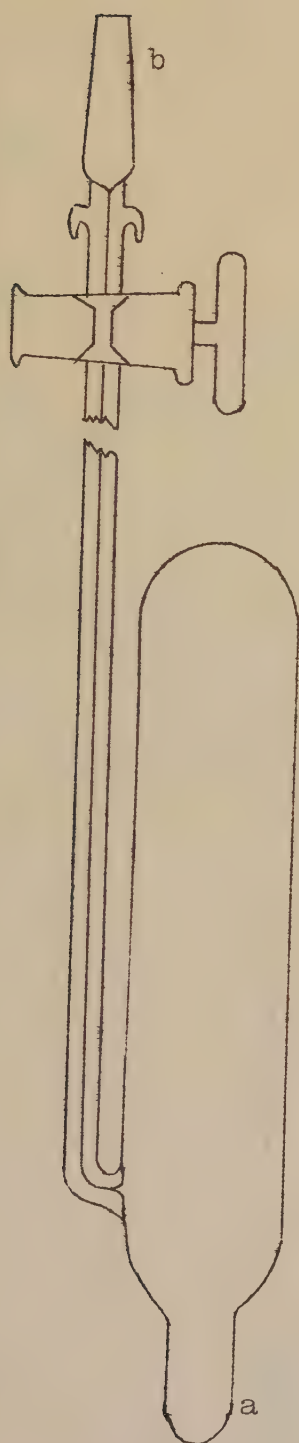


Fig. I6.

Ampoule utilisée dans
les déterminations de
surfaces.

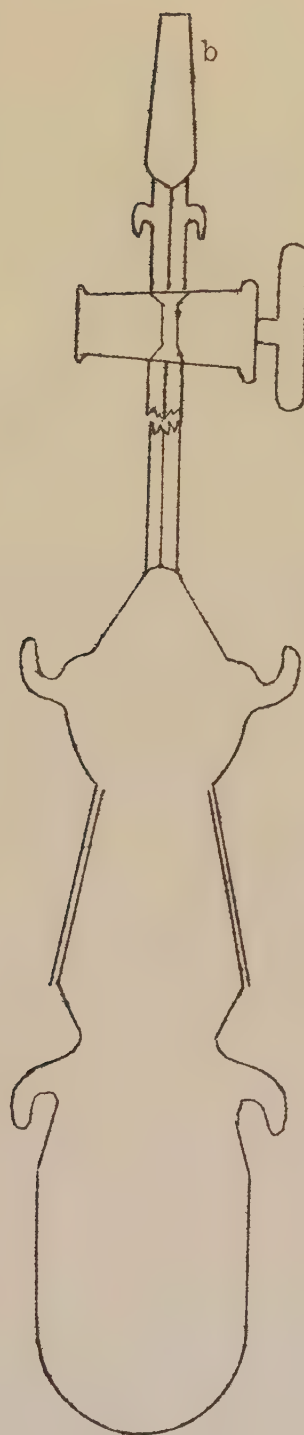


Fig. I7.

Ampoule utilisée dans
les déterminations de
densités.

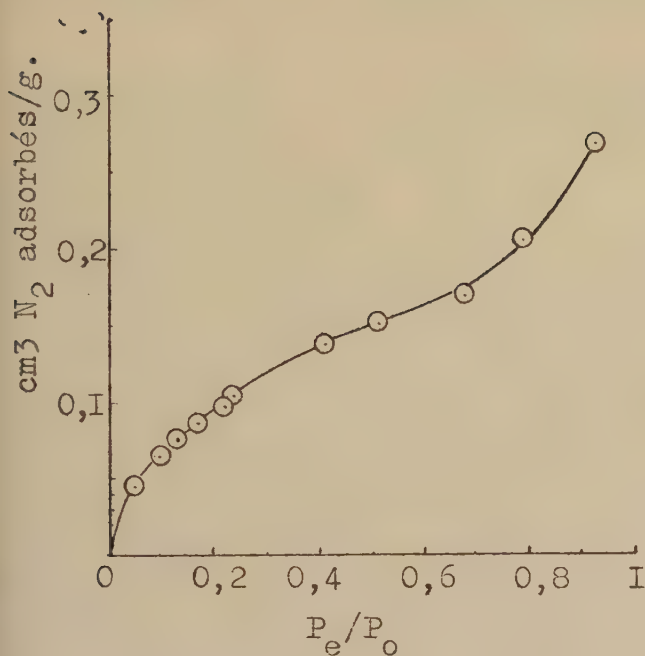


Fig. 18.

54,5 % CH_3COOH .

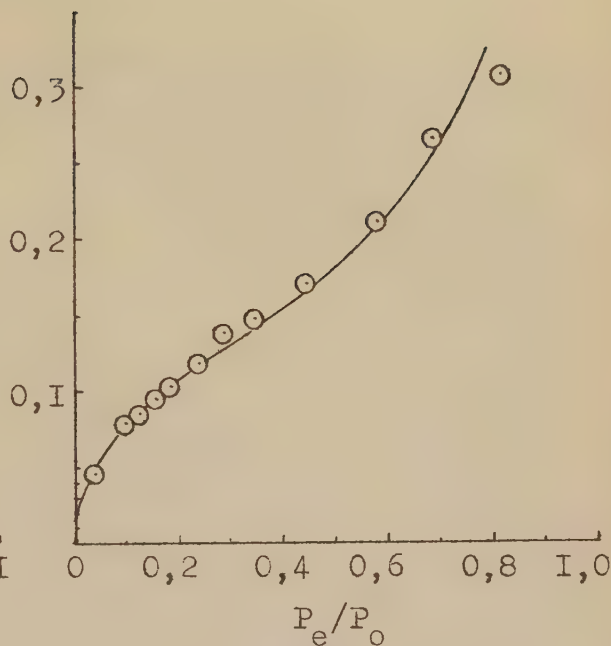


Fig. 19.

26,4 % CH_3COOH .

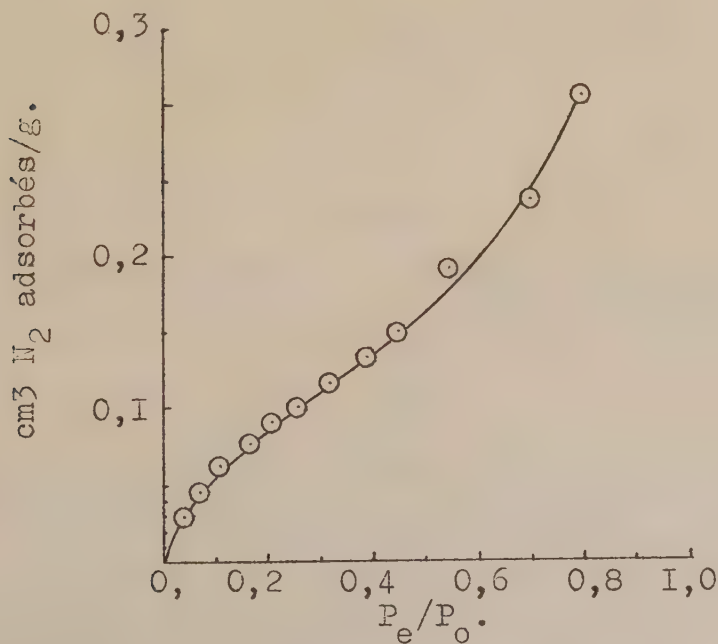


Fig. 20.

Cellulose régénérée.

Isothermes d'adsorption d'azote à -195°C .

Cet appareil est analogue dans son principe, à celui que TEICHNER (II0) décrit dans sa thèse.

Nous exposerons très rapidement le principe des mesures effectuées. La fibre à examiner est introduite dans une ampoule (Fig. I6) en tassant au maximum pour réduire le volume restant disponible, ou volume mort : V_m . L'extrémité a de cette ampoule est scellée. Le rodage b-m est raccordé à l'appareil de mesure. Le "nettoyage" de la surface à examiner (désorption de l'eau et des gaz retenus) est fait à une température de 80° C sous un vide d'environ 10^{-3} mm de Hg, en présence de P_2O_5 , jusqu'à poids constant (12 heures environ). Le volume mort V_m est alors mesuré avec de l'hélium à la température de l'azote liquide. Après avoir réalisé à nouveau le vide, de l'azote contenu dans une burette à gaine thermostatique est introduit par petites fractions. Pour chaque introduction on attend que l'équilibre d'adsorption soit réalisé; on lit alors la pression p_e correspondant à cet état d'équilibre. Le volume adsorbé V_a est égal à la différence entre le volume d'azote initial V_i et le volume de gaz restant V_r . Ce volume adsorbé est porté en fonction de la pression relative p/p_0 , p_0 étant la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience. (Cette température est mesurée avec un thermomètre à oxygène). Tous les volumes sont évidemment ramenés aux conditions normales : 0° C et 760 m/m. Pour le volume V_m , il faut tenir compte de la non validité de la loi des gaz parfaits aux basses températures. Nous avons utilisé pour cette correction, l'équation de BESTEMEYER (III) valable entre 16 et 132 cm de Hg de pression et entre 81 et 85° K.

$$pv = 0,27774 T - (0,03202 - 0,00025 T) p.$$

où p = pression en cm de Hg,

v = rapport entre le volume spécifique de l'azote à la température T °K et à la pression p , et le volume spécifique à 273° K et 75 cm de Hg.

$$\text{donc } V_m \text{ corrigé} = \frac{V_m}{v} \frac{75}{76}$$

Cette équation de correction est plus précise que celle utilisée par TEICHNER (II0). Nous avons été amené à l'employer afin de réduire au maximum les erreurs possibles sur la détermination du volume adsorbé qui, dans notre cas, est beaucoup plus faible que dans le cas d'un corps poreux. Comme le montrent les figures I8, I9 et 20, les isothermes d'adsorption obtenues ont une forme en S correspondant au type II de BRUNAUER (II2).

.../...

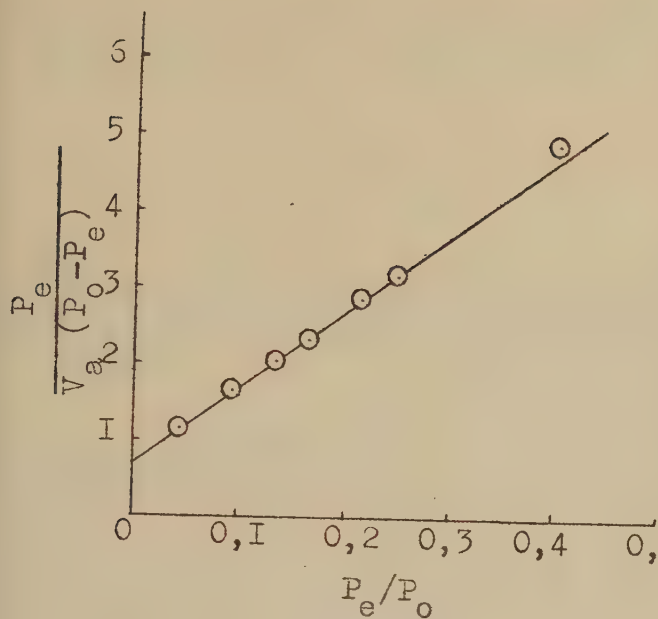


Fig. 21.

54,5 % CH_3COOH .

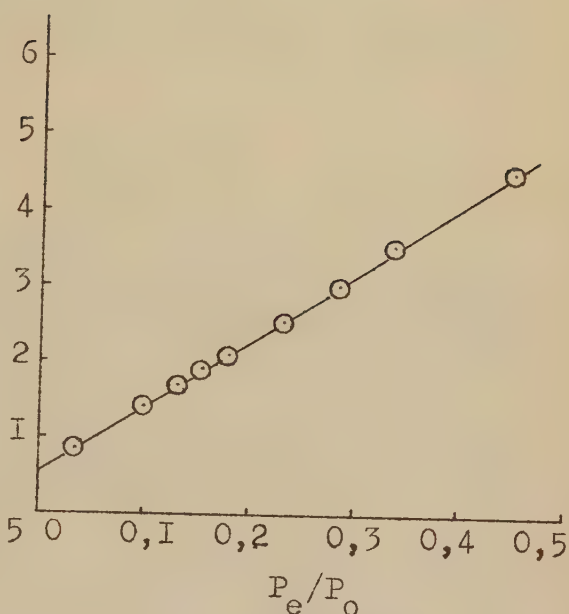


Fig. 22.

26,4 % CH_3COOH .

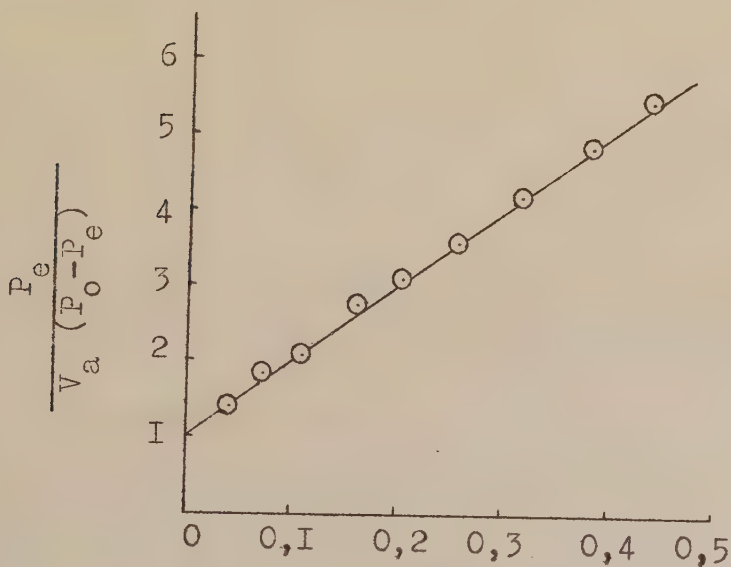


Fig. 23.

Cellulose régénérée.

Transformées linéaires des isothermes d'adsorption d'azote.

La transformation linéaire de ces isothermes a été faite au moyen de l'équation obtenue à partir de la théorie de l'adsorption multimoléculaire :

$$\frac{p_e}{V_a (p_o - p_e)} = \frac{I}{v_m c} + \frac{C - I}{v_m c} \frac{p_e}{p_o} \quad (II3)$$

où v_m est le volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche adsorbée monomoléculaire, et c une constante qui dépend de la chaleur d'adsorption et de liquéfaction du gaz adsorbé.

A partir de v_m , on peut facilement calculer la surface développée totale (S_t) à l'aide de l'équation :

$$S_t = \frac{\sigma v_m N}{V_N}$$

N = nombre d'Avogadro

V_N = volume molaire

σ = Section moyenne de la molécule d'azote ($16,2 \text{ \AA}^2$) (II4).

La surface spécifique (S) est égale à

$$S = \frac{S_t}{p}$$

où p est la masse de l'échantillon étudié.

b) Résultats.

Ces mesures de surface ont été effectuées sur trois de nos échantillons de fibre plus ou moins désacétylée par l'ammoniaque :

- fibre initiale à 54,5% d'acide acétique,
- fibre désacétylée à 26,4% d'acide acétique (composition voisine de celle du monoacétate),
- fibre complètement saponifiée : cellulose régénérée pure.

Dans les figures 18, 19 et 20, nous avons porté le volume d'azote adsorbé en cm^3 par gramme de fibre, en fonction de p_e/p_o . Les transformations linéaires de ces isothermes (Fig. 21, 22, 23) sont satisfaisantes malgré l'importance des erreurs expérimentales possibles dans la mesure d'aussi faibles volumes

.../...

adsorbés. Nous en avons déduit les surfaces spécifiques S de chacun de nos échantillons :

fibre à 54,5% d'acide acétique	:	0,400 m ² /g
" à 26,4% "	:	0,460 m ² /g
" à 0% "	:	0,408 m ² /g.

Ces surfaces sont très voisines. Elles correspondent pratiquement à la surface développée de l'ensemble des brins. Connaissant la densité de la rayonne acétate : 1,32(II8) le poids de l'unité de longueur d'un brin 5/9000 (fibre à 5 deniers) et en supposant la section des brins circulaire, nous arrivons en effet à une surface de 0,132 m² pour la fibre non saponifiée supposée cylindrique.

Compte tenu de la surface tourmentée des brins élémentaires (visible sur les microphotographies des coupes reproduites dans les figures 5 à 11), la surface déterminée par adsorption d'azote correspond donc sensiblement à la surface développée de 1 g. de fibre sèche. Par désacétylation il n'y a donc pas création de pores accessibles aux molécules d'azote. Le domaine cellulosique demeure à l'état de gel compact. Ces conclusions sont d'ailleurs vérifiées par les mesures de densité dont les résultats sont exposés dans le paragraphe suivant.

C. - DETERMINATION DE LA DENSITE DES FIBRES.

La détermination de la densité des fibres textiles au moyen des liquides, est délicate. Le fluide employé ne doit pas gonfler, ni pénétrer dans le domaine cellulosique. Dans le cas présent, le problème est compliqué par les différences de composition chimique de nos échantillons. La méthode offrant le plus de garantie était donc la mesure de cette densité dans un gaz. Encore ne faut-il pas que celui-ci s'adsorbe à l'interface fibre-gaz. L'hélium, même aux basses températures, satisfait pleinement à cette condition (II5-II6). D'autre part, MULLER a montré que sa diffusion à travers les membranes cellulosiques, est extrêmement lente (II7).

Les manipulations ont été faites sur l'appareil employé pour les mesures de surface. L'ampoule d'adsorption (Fig. I6), où la fibre est introduite par un tube latéral, soudé après chaque opération, est remplacée par une ampoule dont le rodage permet une détermination exacte du volume de l'ampoule vide (Fig. I7). Celui-ci est mesuré une fois pour toute par détente d'un volume d'hélium stocké à une pression connue dans une

.../...

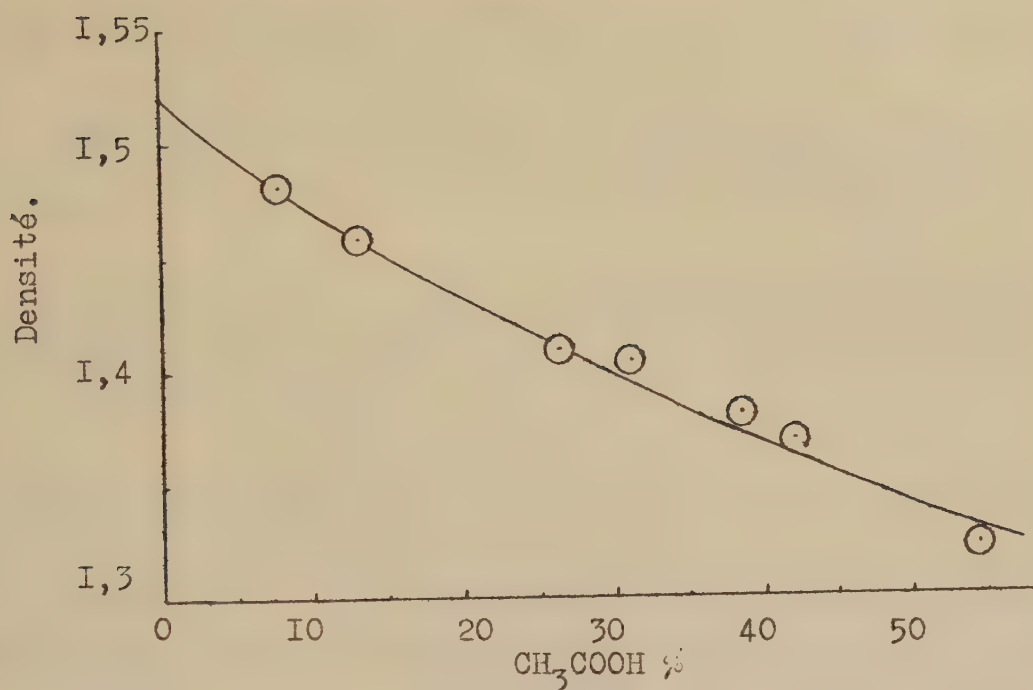


Fig. 24.

Variation de la densité en fonction de la teneur en acide acétique.

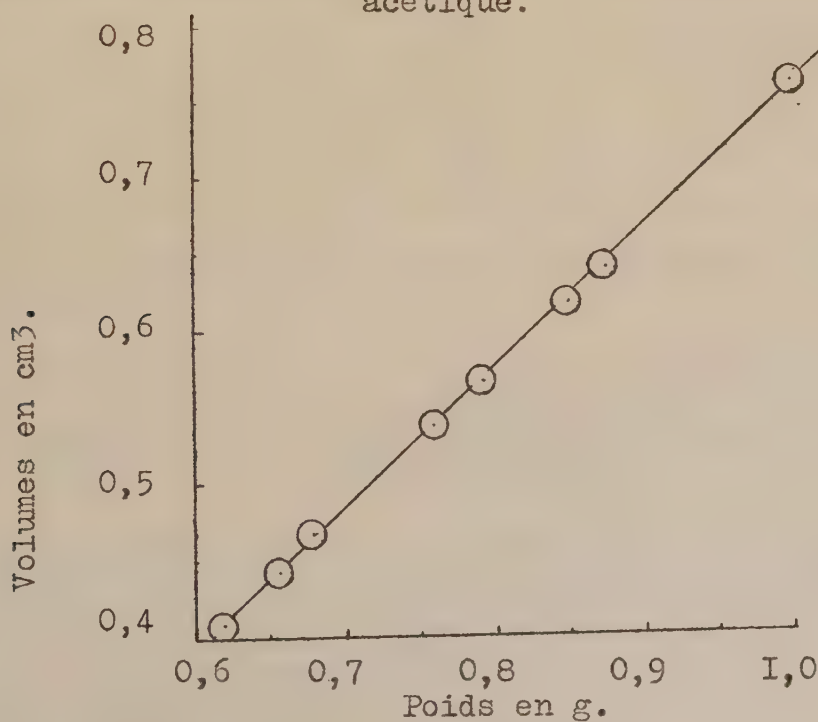


Fig. 25.

Variation de volume en fonction de la variation de poids au cours de la saponification de 1 gr. d'acétate de cellulose initial.

burette. Cette burette et l'ampoule ci-dessus sont placées dans des gaines thermostatiques où circule de l'eau à $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Un échantillon de fibre de 4 à 5 g. est introduit et désorbé dans les mêmes conditions que précédemment. La détermination du volume non occupé par la fibre permet facilement de connaître sa densité.

Les résultats obtenus ainsi sur quelques-uns de nos échantillons désacétylés de façon homogène par l'ammoniaque, sont rassemblés dans le Tableau IX. Deux ou trois mesures ont été effectuées sur chacun des échantillons.

T A B L E A U IX.

Variation de la densité de la fibre sèche en fonction de son degré de désacétylation.

CH ₃ COOH %	Densité (d)	Volume spécifique (V _s)
54.5	1.320 ± 0.002	0.757 ± 0.002
41.8	1.371 ± 0.005	0.730 ± 0.003
38.8	1.383 ± 0.005	0.722 ± 0.003
31.3	1.405 ± 0.005	0.712 ± 0.003
26.4	1.41 ± 0.01	0.709 ± 0.005
12.9	1.46 ± 0.01	0.685 ± 0.005
8.1	1.48 ± 0.01	0.676 ± 0.005
0% (cellulose régénérée)	1.520 ± 0.005	0.658 ± 0.003

Sur la figure 24, on a représenté la densité d en fonction de la teneur en acide acétique.

La densité trouvée pour la fibre d'acétate initial concorde avec les données de la littérature (113). Celle de la cellulose régénérée obtenue en fin de désacétylation est de l'ordre de la densité de la viscose (105-106).

Cette courbe montre que la variation de la densité en fonction de la teneur en acide acétique ne présente aucune anomalie. Il était cependant intéressant de faire une analyse plus complète de ces résultats et de rechercher comment varie le volume d'une quantité déterminée de fibre sèche en fonction de son degré de désacétylation.

.../...

Le poids de fibre obtenu par désacétylation partielle de I gr. de fibre initiale, s'obtient facilement en fonction de la teneur en acide acétique finale.

D'après la réaction :



pour une molécule d'acide acétique éliminée (60 gr.), la perte de poids est de 42 g. Si I g. de fibre initiale à 54,5% d'acide acétique donne par saponification partielle y gramme de fibre à x % d'acide acétique, la quantité d'acide acétique éliminé est donc de

$$\frac{54,5 - x y}{100}$$

La perte de poids sera :

$$\frac{42}{60} \times \frac{(54,5 - x y)}{100}$$

Le poids y de fibre à x % d'acide acétique obtenu à partir de I gr. de fibre initiale sera donc de :

$$y = I - \frac{42}{60} \times \frac{(54,5 - x y)}{100} =$$

$$y = \frac{0,6.185}{I - \frac{0,7 x}{100}}$$

La variation de volume de I g. d'acétate au cours de la saponification V₁ s'obtient donc très facilement, à partir des volumes spécifiques expérimentaux V_s

$$V_1 = V_s \times y.$$

Si d'après les données du Tableau X nous portons V₁ en fonction de y, nous obtenons (Fig. 25) une droite montrant que la fibre se contracte proportionnellement à la quantité d'acide acétique éliminé. Le coefficient angulaire de cette droite est de 0,922 cm³. Le départ d'un mole d'acide acétique correspond donc à une diminution de volume de :

$$42 \times 0,91 = 38,3 \text{ cm}^3.$$

En conclusion, on voit que les résultats exposés dans les deux paragraphes précédents démontrent clairement qu'au cours

.../...

de la désacétylation, l'évolution de la fibre à l'état sec ne présente aucune anomalie. Non seulement il n'y a pas apparition d'une structure poreuse accessible aux molécules d'azote, mais la contraction de la fibre est exactement proportionnelle à la quantité des groupements acétyle éliminés.

T A B L E A U X.

Variation du poids et du volume de 1 gr. de fibre à 54,5% d'acide acétique au cours de sa désacétylation.

CH ₃ COOH %	V _s	γ	V ₁
54.5	0.757	1	0.757
41.8	0.730	0.874	0.638
38.8	0.722	0.849	0.613
31.3	0.712	0.792	0.563
26.4	0.709	0.758	0.537
12.9	0.685	0.68	0.466
8.1	0.676	0.655	0.442
0	0.658	0.618	0.406

D. - DETERMINATION DU TAUX DE SOLVATATION PAR L'EAU.

Comme le montrent les deux précédents paragraphes, on ne pouvait guère trouver dans les propriétés de la fibre sèche, progressivement désacétylée, une explication de l'anomalie d'affinité tinctoriale observée.

Il était nécessaire de reprendre l'étude du comportement des échantillons vis-à-vis de l'eau, puisque le gel cellulosique doit être gonflé par cette dernière pour que les molécules de colorant puissent s'y fixer. Les déterminations des taux de reprise et de gonflement faites précédemment (paragraphes A et B) englobent l'ensemble des phénomènes complexes mis en jeu lors de l'absorption de l'eau ou de vapeur d'eau par les substances polymérisées. Elles ne nous ont pas permis de tirer des conclusions précises. Les données de la littérature se rapportant à l'action de l'eau sur la cellulose sont extrêmement nombreuses. CHAMPETIER (119), TANKARD (120), CHAMPETIER et CLEMENT (121) et HERLIANS (105-106) les ont abondamment analysées.

Quels que soient les procédés expérimentaux utilisés, les auteurs s'accordent pour distinguer deux phénomènes plus ou moins simultanés dans l'absorption de l'eau :

.../...

1°/ Phénomène d'ordre chimique : Grâce à leur polarité les molécules d'eau entrent en réaction avec les groupements hydroxyle de la cellulose. C'est l'eau de solvatation.

2°/ Phénomène d'ordre physique : les molécules d'eau remplissent les espaces vides compris entre les chaînes cellulosiques du domaine amorphe. Cette eau a souvent reçu le nom "d'eau de capillarité".

CHAMPETIER (II9) a mis au point un procédé très simple pour la détermination de l'eau de solvatation. Les molécules d'eau solvatées ne jouissent plus de propriétés identiques à celles des molécules d'eau ordinaires. Leur degré de liberté est très diminué. Elles ne possèdent plus en particulier la propriété de dissoudre un composé normalement soluble. S'inspirant de la méthode des restes de SCHREINEMAKERS, CHAMPETIER (II9) détermine la composition de la phase solide (gel + eau de solvatation) quand celle-ci est imprégnée de la solution aqueuse d'un composé de référence approprié; celui-ci devant être inerte vis-à-vis du polymère.

Cette méthode a été reprise pour la détermination du taux de solvatation par l'eau dans le cas de la cellulose et de ses dérivés par TANKARD (I20), et CHAMPETIER & CLEMENT (I2I). Ce dernier l'a également employée pour la détermination de nombreux autres solvates (I22).

Dans le cas de la cellulose, les résultats obtenus sont remarquablement constants.

1°/ La cellulose native (cellulose I) ne fixe qu'une demi-molécule d'eau par groupe C_6 ;

2°/ Les celluloses mercerisées ou régénérées (cellulose II) en fixent une par groupe C_6 .

Quant aux acétates de cellulose, ils présentent la particularité de se solvater à des taux supérieurs à ceux de la cellulose (I20). CHAMPETIER & CLEMENT (I2I) ont mesuré les taux de solvatation d'un triacétate progressivement hydrolysé. En recoupant leurs résultats avec ceux de TANKARD (I20), ils prévoient l'existence d'un maximum de solvatation de l'ordre de 3 molécules d'eau par groupe C_6 , aux environs du monoacétate de cellulose, mais ne peuvent vérifier ce résultat expérimentalement, les acétates à faibles teneurs en acide acétique (inférieures à 38,9%) obtenus par cette méthode étant solubles dans l'eau.

.../...

Le maximum d'affinité tinctoriale que nous avons observé se situant justement au voisinage du monoacétate, il nous est apparu du plus haut intérêt de reprendre sur nos propres produits, obtenus par désacétylation homogène, cette étude de la solvation par l'eau.(§).

Nous avons donc tracé la courbe complète de l'évolution du taux de solvation en fonction de la teneur en acide acétique quand celle-ci varie de 54,5% à 0% (cellulose II).

a) Principe de la méthode.

Un système à trois constituants A, B et P peut être représenté par un point dans un diagramme à coordonnées rectangulaires où l'on porte :

- en abscisses le rapport A/P) rapports pondéraux
- (ou
- en ordonnées le rapport B/P) moléculaires.

En maintenant constant le rapport $\frac{A}{B} = C$, le point représentatif du système se déplace sur une droite de coefficient angulaire I/C .

Si le corps P se trouve en présence d'une solution d'un corps A dans un corps B à la concentration $C = A/B$, le point représentatif du système sera p_I . En diminuant alors progressivement la quantité de solution, on obtient des points représentatifs p_2, p_3, p_4 alignés sur la droite de coefficient angulaire I/C . Et, en considérant plusieurs concentrations de la solution C, C', C'', etc.... on obtient un faisceau de droites se coupant en un point k; ce dernier correspond évidemment au mélange solide exempt de solution et ses coordonnées x, y déterminent la composition de la phase solide.

Suivant la position du point k dans le diagramme, nous avons alors à considérer les cas suivants :

.../...

(§) Nous profitons de cette occasion pour remercier M.M. CHAIPETIER et CLEMENT qui ont attiré notre attention sur cette méthode simple dont ils avaient déjà tiré le plus grand profit. Les idées que nous avons pu échanger à ce propos ont été également pour nous très précieuses.

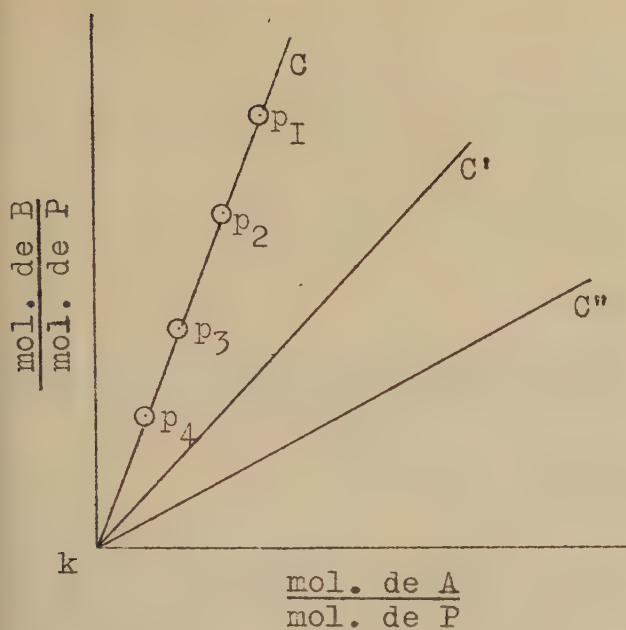


Fig. 26.

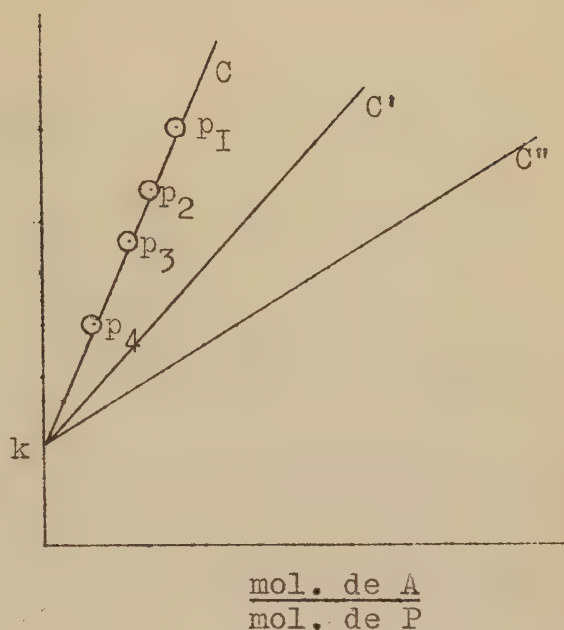


Fig. 27.

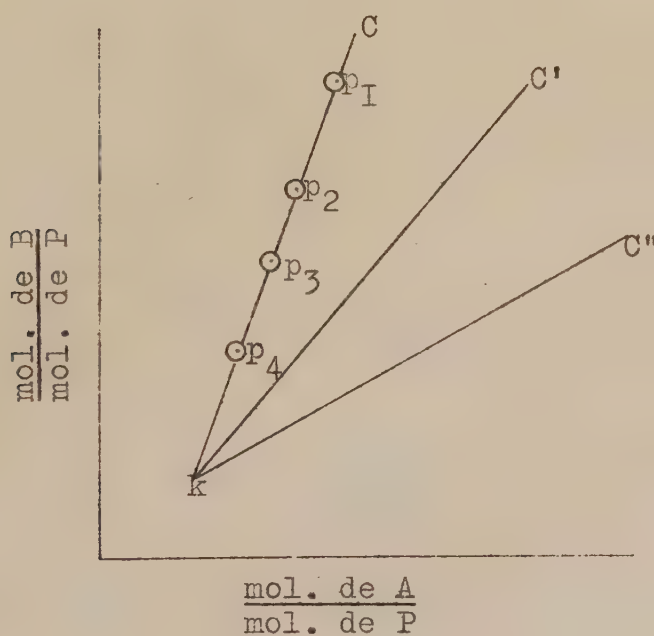


Fig. 28.

Diagrammes de convergence obtenu par pressurage d'un polymère P gonflé par une solution d'un corps A dans un corps B à des concentrations $C-C'-C'' = A/B$.

Fig. 26 : Pas de formation de solvate.

Fig. 27 : Formation d'un solvate binaire entre A et P.

Fig. 28 : Formation d'un solvate ternaire entre A-B et P.

1) Si aucun des composés A et B n'a réagi avec P, la phase solide aura pour coordonnées: $y = 0$, $x = 0$ (Fig. 26);

2) Si l'un des composés, B par exemple, a réagi avec P, pour former un solvate, la phase solide aura pour coordonnées:

$$x = 0, \quad y = \frac{\text{mole de B}}{\text{mole de P}} \quad (\text{Fig. 27});$$

3) Si les deux composés se fixent sur P la composition de complexe sera :

$$x = \frac{\text{mole de A}}{\text{mole de P}} \quad \text{et} \quad y = \frac{\text{mole de B}}{\text{mole de P}} \quad (\text{Fig. 28})$$

Pour connaître la composition de la phase solide il suffira donc d'analyser un prélèvement de cette phase imbibée de solution et de faire passer par le point p obtenu, une droite de coefficient angulaire I/C (concentration de la phase liquide à l'équilibre). Pour augmenter la précision de la méthode, on a avantage à multiplier les points p en extrudant progressivement la solution mère. Les expériences faites avec des concentrations différentes permettent de s'assurer avec plus de certitude encore de l'emplacement du point k, où convergent les droites obtenues. Dans le cas de la cellulose, il est avantageux d'adopter pour unité molaire du corps P, le groupe C₆, dont le poids moléculaire est 162.

Le poids moléculaire Y d'un acétate à x% d'acide acétique se calcule à partir d'une formule dérivée de celle de la page 60 qui donne $y = \text{poids d'acétate à } x\% \text{ d'acide acétique}$, obtenu par désacétylation de I g. d'acétate initial à 54,5% d'acide acétique.

$$Y = \frac{162}{I - \frac{0,7 x}{100}}$$

Pour déterminer la composition du solvate H₂O-dérivé cellulosique

$$\frac{\text{Mole H}_2\text{O}}{\text{C}_6}$$

il est nécessaire que le corps de référence employé (corps A) soit inerte vis-à-vis de la cellulose. La formation d'un solvate ternaire H₂O-cellulose-corps A, entraînerait en effet, une modification de la teneur en eau du simple solvate binaire. Le thiosulfate de sodium dont le dosage est des plus simples répond à ces conditions, et c'est lui qu'on utilise le plus généralement (II9-II0-II1).

.../...

b) Technique expérimentale.

Nos déterminations de taux de solvatation par l'eau ont été faites en deux séries d'expériences :

- dans la première nous avons utilisé une simple presse à vis à plusieurs grilles. L'efficacité de cette presse s'est révélée insuffisante car la quantité minimum d'eau restant sur la fibre atteignait encore 15 à 16 moles d'eau par groupe C_6 .

- dans une deuxième série de mesures faite ultérieurement, nous avons utilisé une presse beaucoup plus puissante. Elle est analogue à celle décrite par TANKARD (I20). Les mesures furent alors nettement plus précises car l'extrudage maximum ne laissait plus dans le solide imprégné de solution, qu'une quantité d'eau de l'ordre de 5 à 6 H_2O/C_6 .

Ces déterminations ont été faites sur nos échantillons de fibre "Rhodia" progressivement saponifiés par l'ammoniaque.

Un échantillon de quelques grammes est immergé dans une solution de thiosulfate de sodium, le milieu étant agité de temps à autre. Après 24 heures, l'équilibre étant réalisé, des fractions successives de cet échantillon sont soumises à des pressions croissantes. Après extrudage, la fibre est immédiatement placée dans un pèse-filtre taré.

On détermine :

a = poids total de l'échantillon pressé (cellulose + eau + thiosulfate);

b = poids de thiosulfate obtenu par dosage iodométrique;

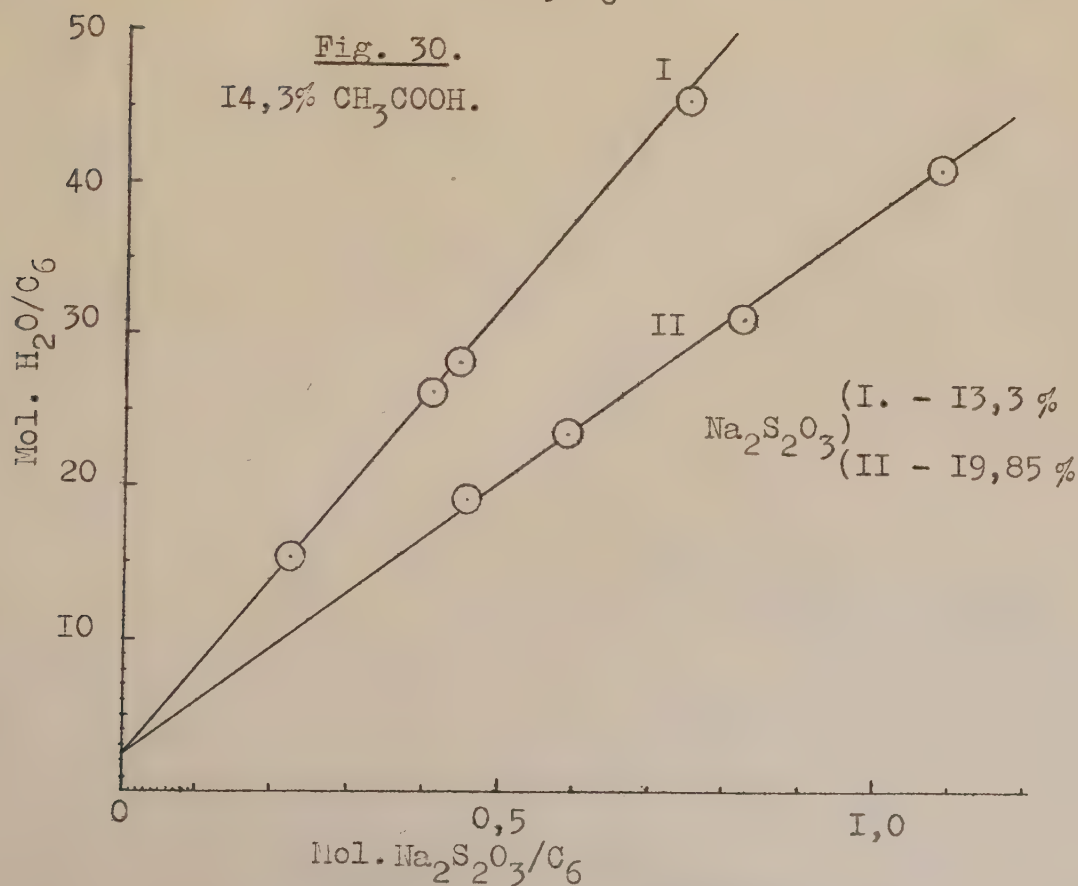
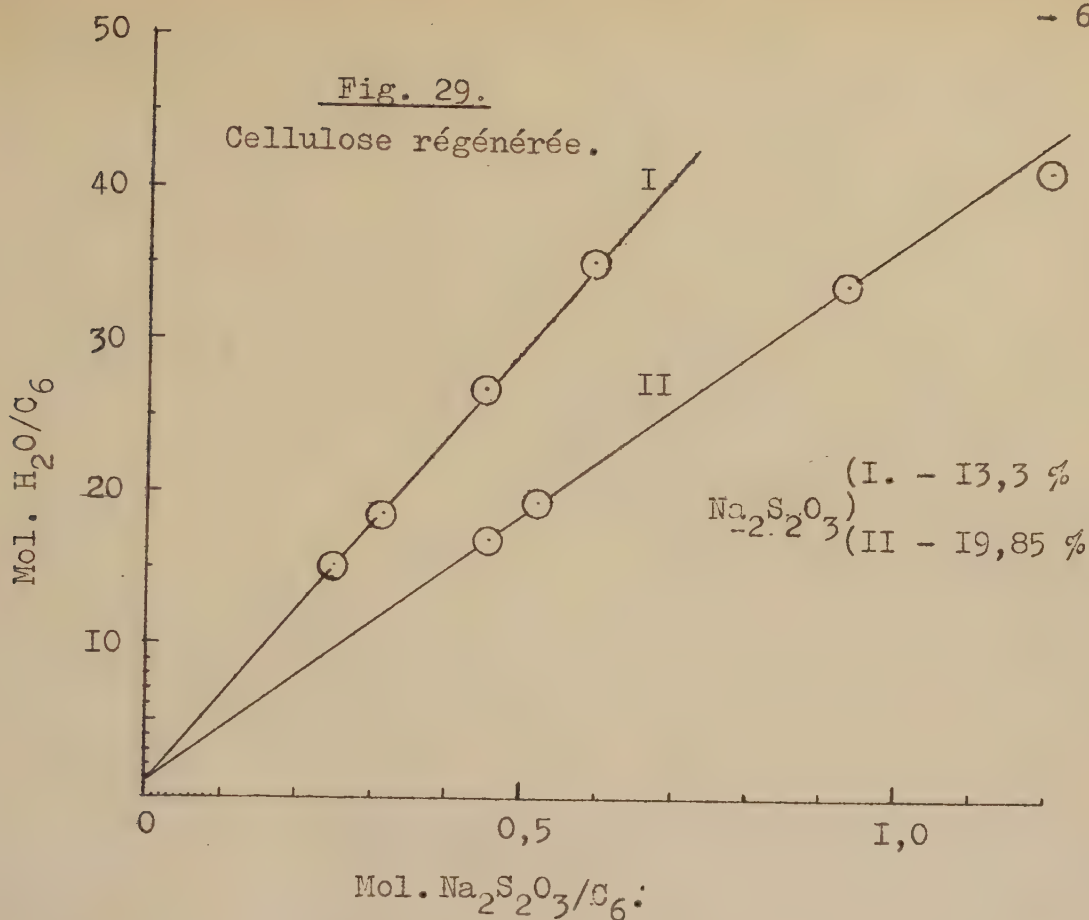
c = poids de la matière sèche, après lavage à l'eau distillée et séchage de l'échantillon pendant 12 h. à 105° C;

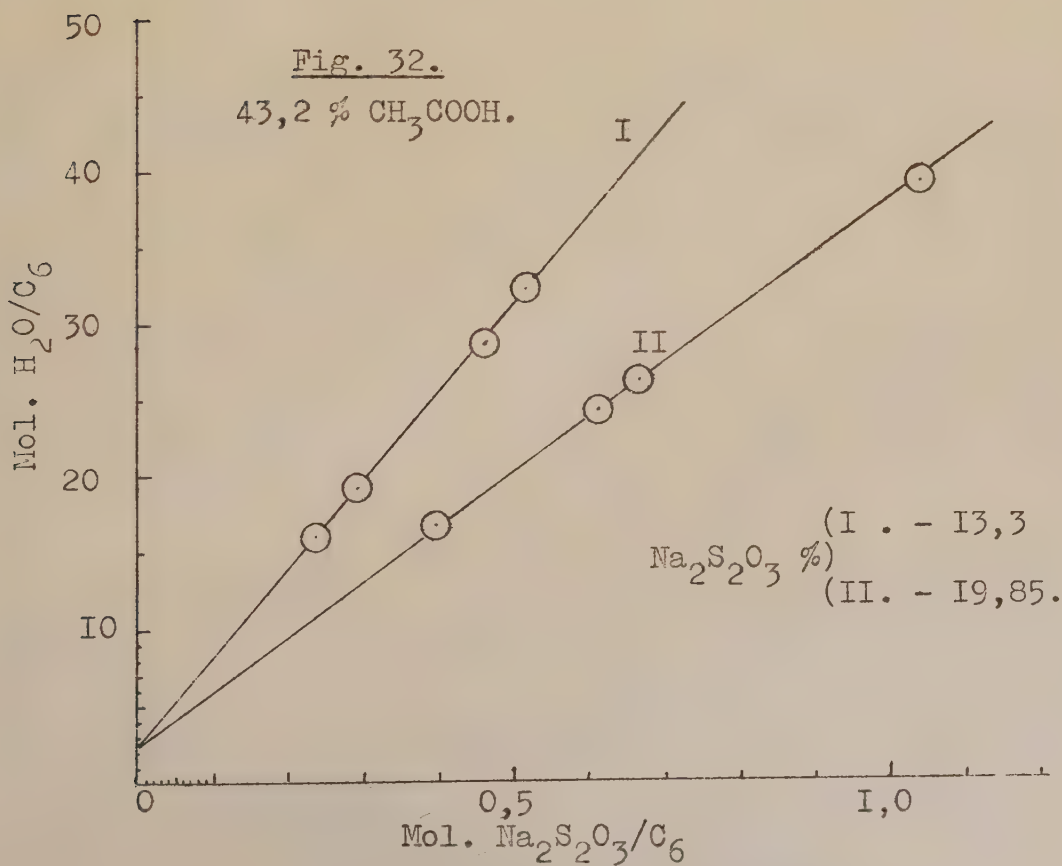
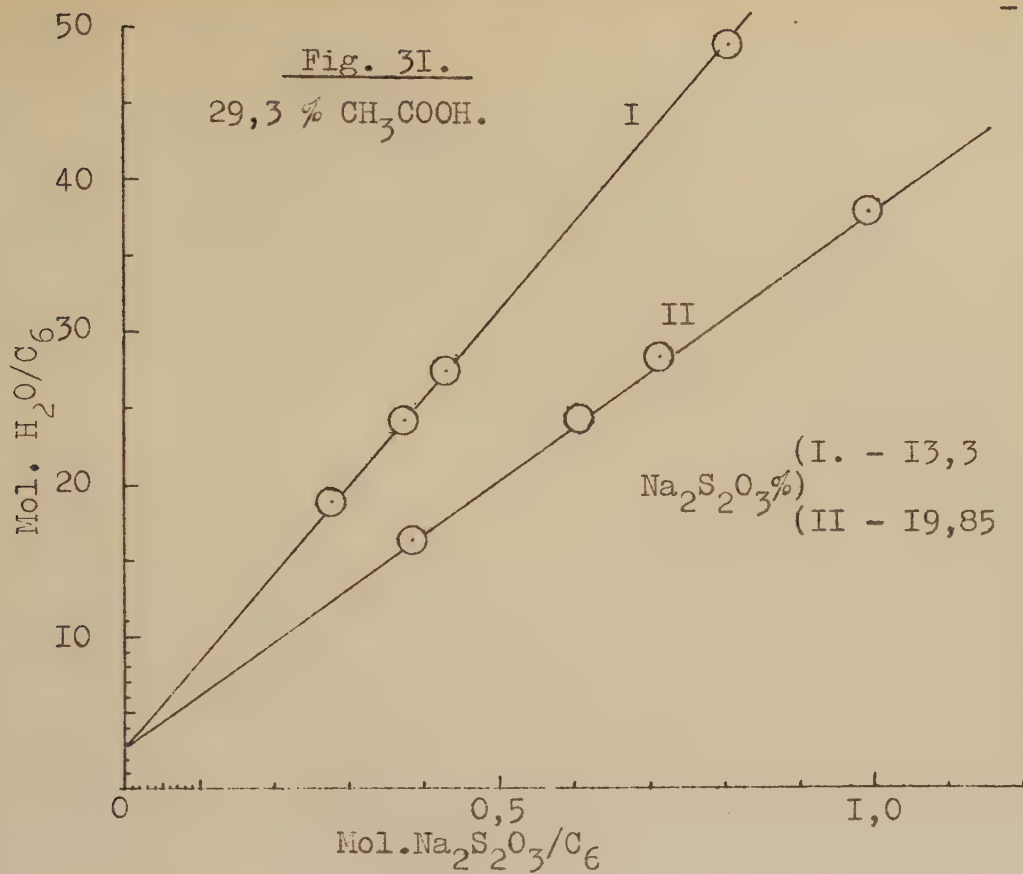
d = poids d'eau obtenu par différence $d = a - (b + c)$.

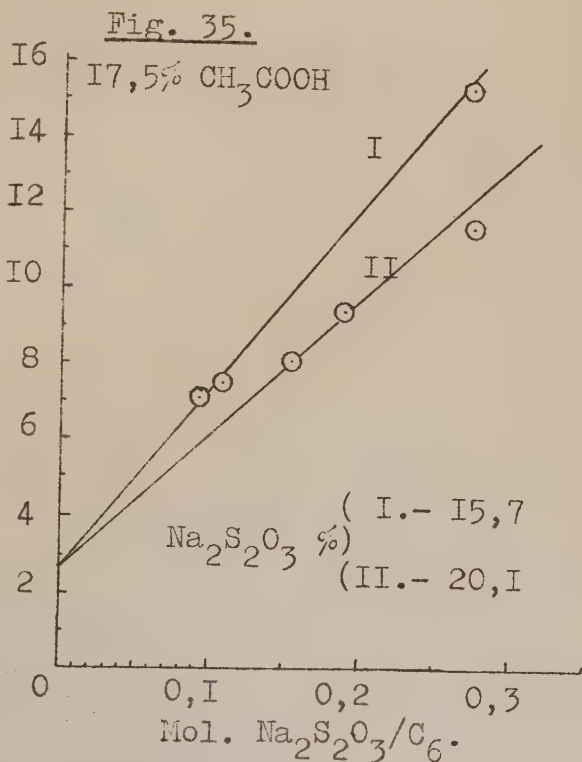
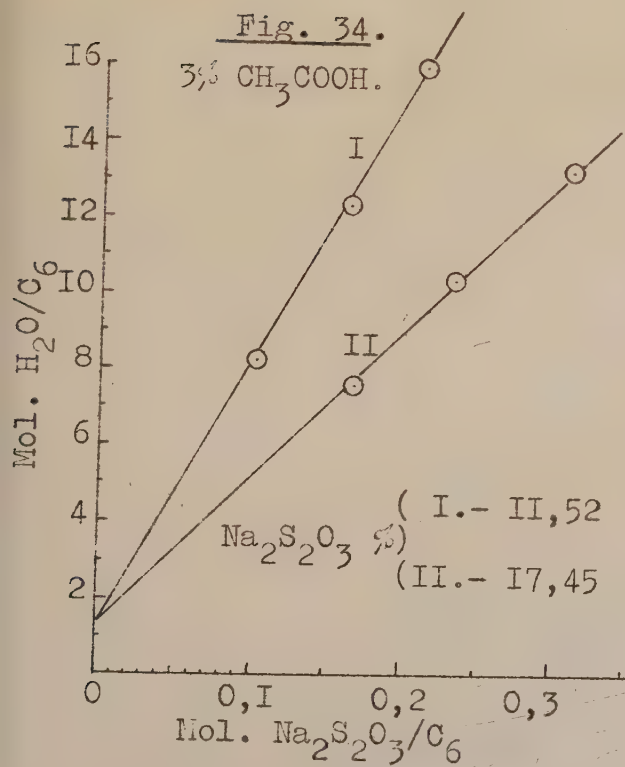
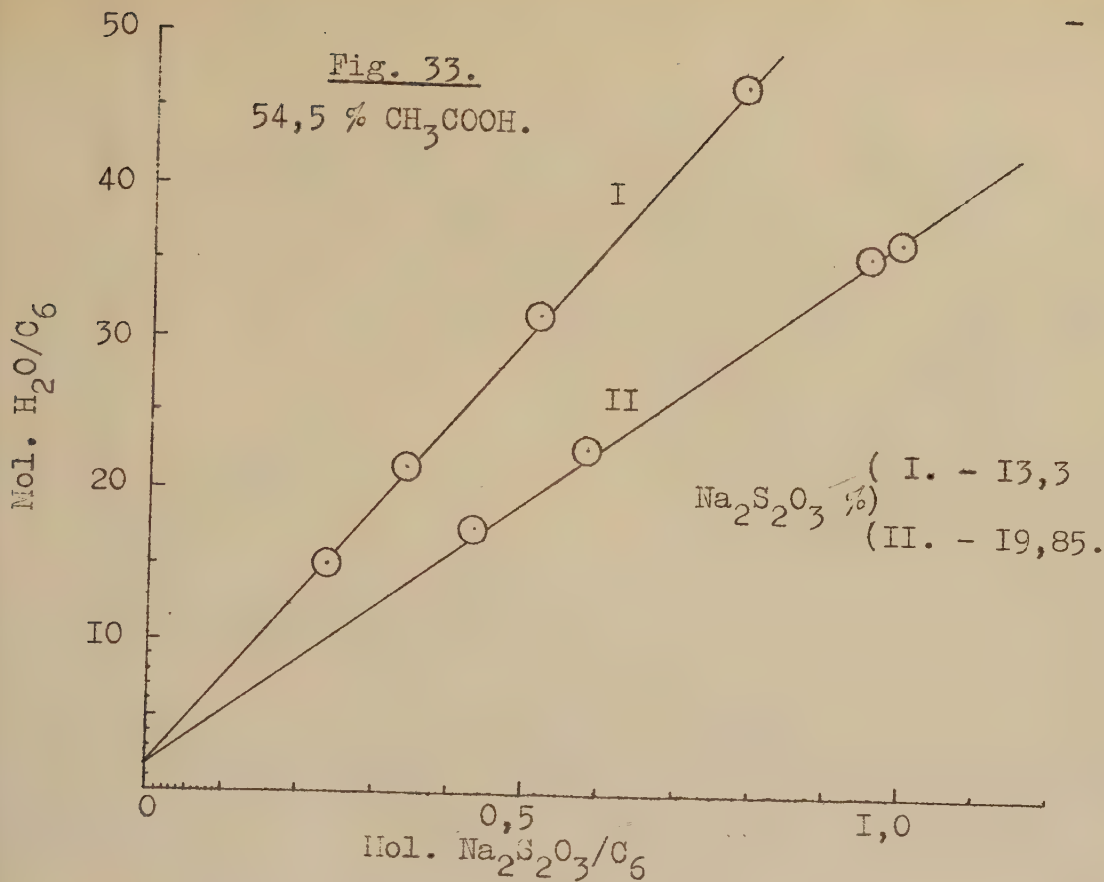
L'iode ayant tendance à se fixer sur les acétates de cellulose (I20), les prélèvements sont épuisés sur buchner avec de l'eau distillée bouillante. Le dosage se fait sur les eaux de lavage par addition d'un volume connu d'iode N/10, et titrage en retour avec une solution de thiosulfate N/10.

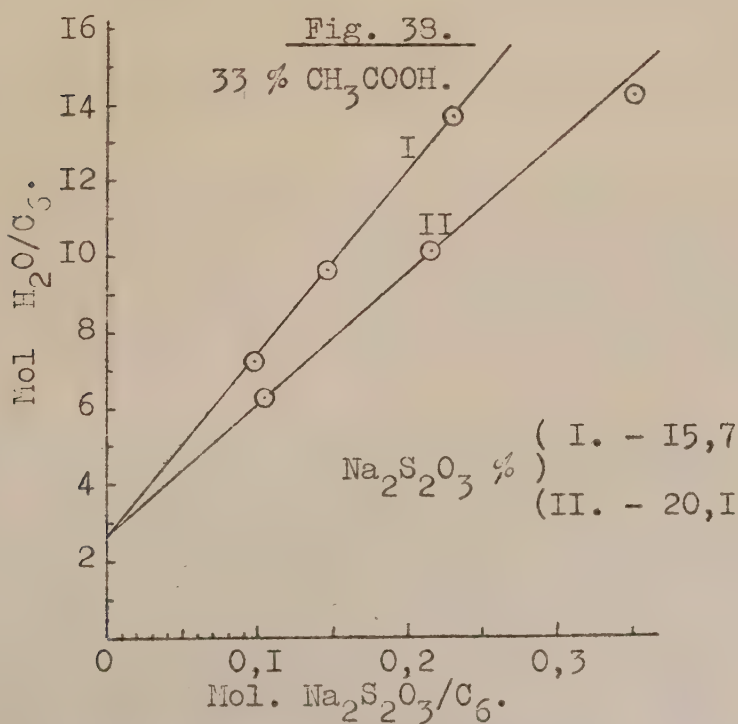
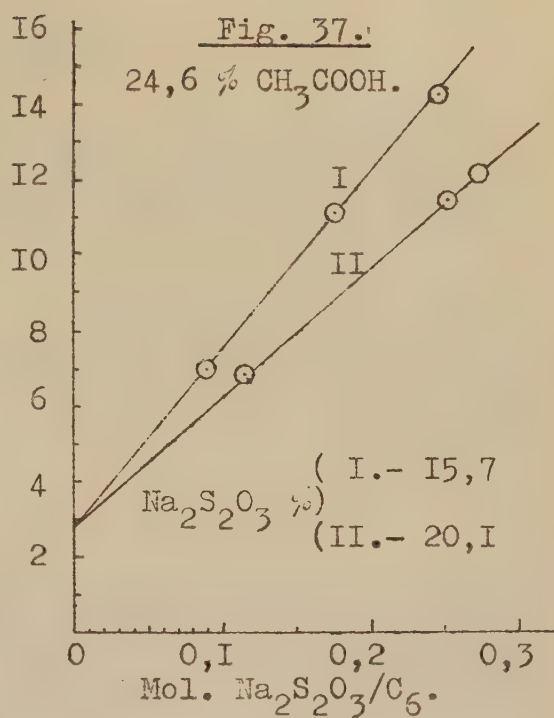
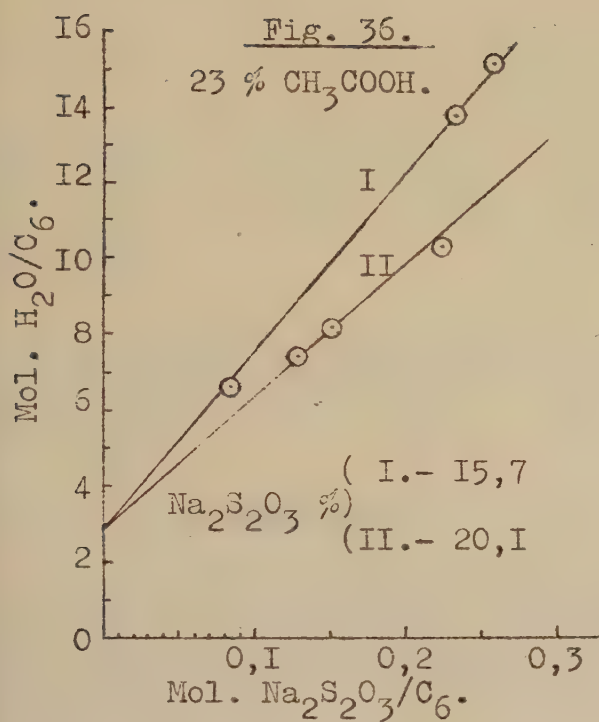
Nous avons utilisé pour chacun des échantillons, deux solutions aqueuses de thiosulfate de sodium à des concentrations différentes. Par dosage de la solution en équilibre avec l'échantillon, nous avons obtenu la concentration:

.../....









$$C = \frac{\text{moles Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{moles H}_2\text{O}}$$

En faisant passer une droite de pente I/C par chacun des points expérimentaux, il est facile de calculer l'abscisse du point k correspondant. Le taux de solvatation final est la moyenne arithmétique des différentes valeurs de k ainsi obtenues.

Cette méthode de calcul est plus précise que la simple détermination graphique de la composition du solvate qui est d'ailleurs pratiquement impossible dans notre première série de mesures.

c) Résultats.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XI pour la première série de déterminations et dans le Tableau XII, pour la deuxième série. Les figures 29 à 38 représentent les diagrammes de convergence correspondant à chacun des échantillons examinés.

Nous comparons dans le Tableau XIII nos résultats avec ceux de CHAMPETIER & CLEMENT (I2I), et ceux de TANKARD (I20).

Compte tenu de la faible précision de la méthode, la concordance entre les résultats de CHAMPETIER & CLEMENT et les nôtres, est satisfaisante.

Les résultats de TANKARD sont nettement inférieurs. Ce dernier, en effet, n'opérait pas sur un acétate de composition homogène mais sur des échantillons saponifiés par la soude, dont la teneur en acide acétique, nous l'avons vu, décroît de l'intérieur vers l'extérieur (voir Fig. 1). Ils sont à peu près dépourvus de signification.

La figure 39, où sont rassemblés les résultats des Tableaux XI et XII confirme bien l'existence du maximum de solvatation prévu par CHAMPETIER & CLEMENT. Ce maximum qui atteint sensiblement 3 molécules d'eau par groupe C_6 correspond à peu près à la composition du monoacétate. Il y a là une relation évidente et certainement importante entre ce maximum et celui de l'affinité tinctoriale qui se produit, comme nous l'avons vu au chapitre III, sensiblement pour la même teneur en acide acétique. Nous retiendrons donc tout particulièrement ce résultat pour l'interprétation des phénomènes observés que nous tenterons dans le chapitre suivant.

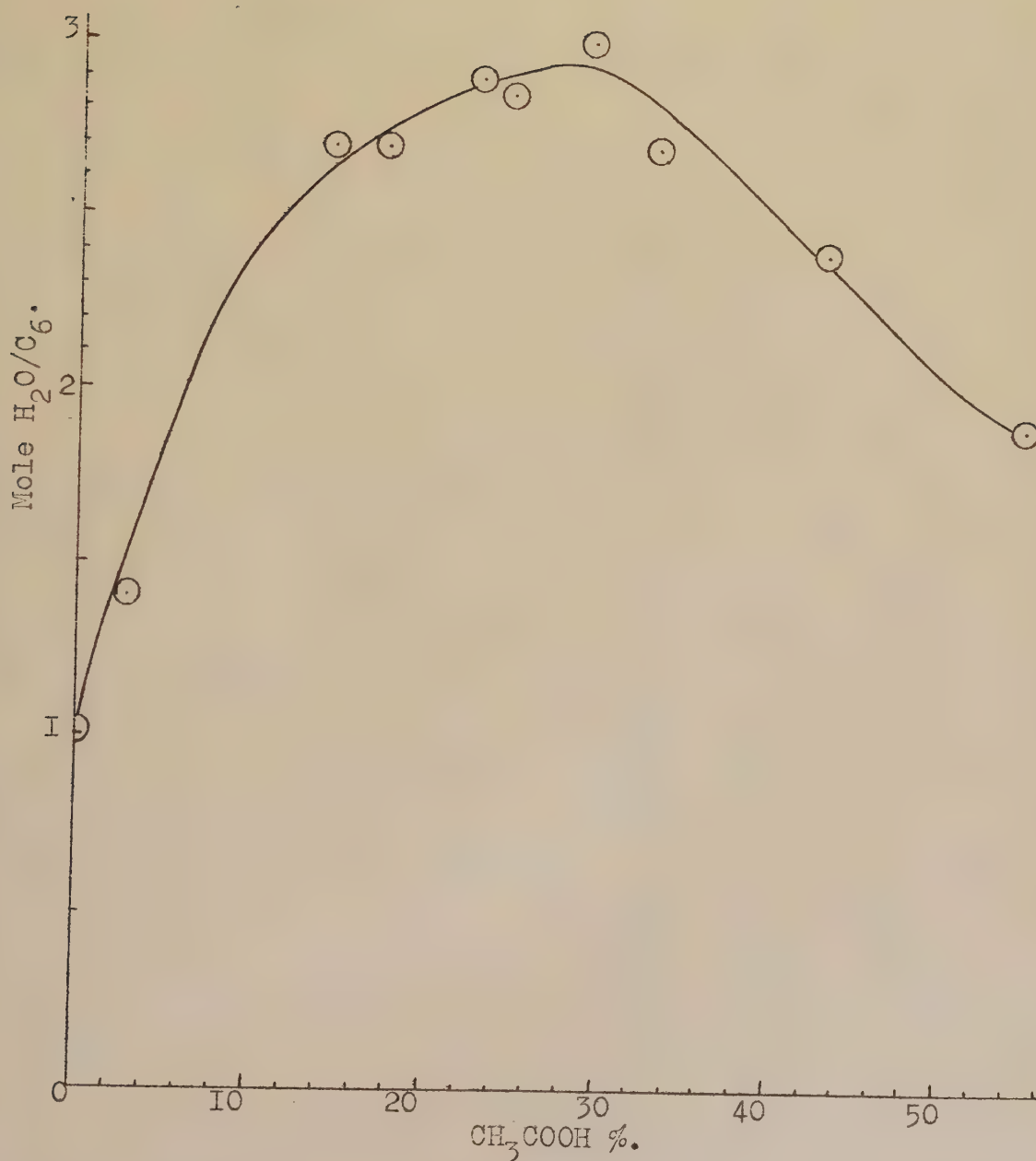


Fig. 39.

Variation du taux de solvatation par l'eau en fonction de la teneur en acide acétique.

T A B L E A U X I.

Résultats obtenus lors de la première série de mesures des taux de solvatation d'échantillons de fibre "Rhodia" progressivement désacétylée.

N° Fig.	CH ₃ COOH %	Poids moléculaires du groupe C ₆	Na ₂ S ₂ O ₃ %	I/C	Na ₂ S ₂ O ₃ C ₆	H ₂ O C ₆	Abscisses des points k	Taux de solva- tation moyen
29	Cellu- lose régéné- rée	I62	I3.3	57.1	0.596	35.2	I.I	I.0
					0.450	26.9	I.2	
					0.313	I8.8	0.9	
					0.250	I5.3	I.0	
			I9.85	35.4	I.200	43.6	I.I	
					0.930	33.9	0.9	
					0.521	I9.5	I.0	
					0.454	I6.9	0.8	
30	I4.3	I80.3	I3.3	57.1	0.746	45.7	3.0	2.7
					0.444	28.1	2.7	
					0.409	26.3	2.9	
					0.218	I5.1	2.6	
			I9.85	35.4	I.083	40.9	2.6	
					0.820	31.2	2.2	
					0.590	23.6	2.7	
					0.454	I9.0	2.9	
31	29.3	203.6	I3.3	57.1	0.805	49.1	3.1	3.0
					0.427	27.6	3.2	
					0.375	24.3	2.9	
					0.331	I8.9	3.1	
			I9.85	35.4	0.992	38.0	2.8	
					0.713	28.3	3.0	
					0.606	24.5	3.0	
					0.381	I6.4	2.9	

T A B L E A U XI (suite).

N° Fig.	CH ₃ COOH %	Poids moléculaire du groupe C ₆	Na ₂ S ₂ O ₃ %	I/C	Na ₂ S ₂ O ₃ C ₆	H ₂ O C ₆	Abscisses des points k	Taux de solvation moyen
32	43.2	232	13.3	57.1	0.519	32.3	2.6	2.4
					0.460	28.7	2.4	
					0.294	19.1	2.3	
					0.234	15.8	2.4	
			19.85	35.4	1.043	39.3	2.3	
					0.671	26.2	2.4	
					0.617	21.2	2.3	
					0.400	16.7	2.5	
33	54.5	262	13.3	57.1	0.788	46.8	1.8	1.9
					0.519	31.6	2.0	
					0.339	21.4	2.0	
					0.238	15.3	1.7	
			19.85	35.4	0.992	36.8	1.6	
					0.955	35.7	1.9	
					0.583	22.8	2.1	
					0.434	17.5	2.1	

.../...

T A B L E A U X I I .

Résultats obtenus lors de la 2^e série de mesures des taux de solvation d'échantillons de fibre "Rhodia" progressivement désacétylés.

N ^o Fig.	CH ₃ COOH %	Poids moléculaires du groupe C ₆	Na ₂ S ₂ O ₃ %	I/C	Na ₂ S ₂ O ₃ C ₆	H ₂ O C ₆	Abscisses des points k	Taux de solvation moyen
34	3	165.4	11.52	67.5	0.214	15.91	1.42	1.4
					0.163	12.34	1.31	
					0.101	8.22	1.38	
			17.45	37.4	0.312	13.17	1.48	
					0.235	10.25	1.43	
					0.167	7.61	1.37	
35	17.5	185	15.7	47.1	0.269	15.31	2.62	2.7
					0.108	7.53	2.45	
					0.0925	7.14	2.77	
			20.10	34.6	0.274	11.61	2.15	
					0.189	9.36	2.81	
					0.153	8.13	2.85	
36	23	193	15.7	47.1	0.258	15.20	3.02	2.9
					0.233	13.85	2.86	
					0.0831	6.71	2.79	
			20.10	34.6	0.224	10.39	2.65	
					0.151	8.17	2.95	
					0.1285	7.54	3.10	
37	24.6	200	15.7	47.1	0.246	14.32	2.72	2.85
					0.176	11.13	2.84	
					0.867	7.03	2.95	
			20.10	34.6	0.271	12.17	2.78	
					0.251	11.54	2.87	
					0.114	6.88	2.93	
38	33	211.5	15.7	47.1	0.230	13.72	2.88	2.7
					0.1465	9.63	2.72	
					0.0985	7.25	2.61	
			20.10	34.6	0.352	14.18	2.0+	
					0.215	10.07	2.65	
					0.1035	6.31	2.73	

+ Résultats erronés dont on n'a pas tenu compte pour la moyenne.

T A B L E A U XIII.

Variation du taux de solvatation en fonction de la teneur en
acide acétique.

Résultats de nos mesures.			Résultats de CHAMPETIER et CLEMENT + Résultats de TANKARD.	
Teneur en acide acétique	Teneur en mole CH_3CO par groupe C_6	Molécules d'eau par groupe C_6	Teneur en acide acétique	Molécules d'eau par groupe C_6
0	0	1.0	Cellulose II	1.0
3	0.08	1.4	6.82 ⁺	1.63 ⁺
14.3	0.42	2.7		
17.5	0.52	2.7		
23	0.72	2.9	21.58 ⁺	1.84 ⁺
24.6	0.79	2.85	24.44 ⁺	1.98 ⁺
29.3	1.00	3.0	28.36 ⁺	2.04 ⁺
33	1.15	2.7		
	1.44		38.9	2.82
43.2	1.65	2.4	43.05	2.75
	2.03		49.30	2.20
54.5	2.38	1.9	54.48	1.75

.../...

C H A P I T R E V .

-----=:O=:-----

INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES.

Il est nécessaire de commencer ce chapitre par un bref rappel des conceptions actuelles sur la structure et la réactivité des composés cellulosiques.

A. - CONSTITUTION DE LA CELLULOSE.

Si la structure générale des fibres cellulosiques est maintenant bien établie, de nombreux points de détails font encore l'objet de discussions entre les différentes écoles.

a) - Composition chimique.

Du point de vue chimique, le motif de base de ce haut polymère linéaire est le cellobiose, constitué par la condensation avec élimination d'eau de deux molécules de β glucopyranose. La période de cet enchaînement est de 10,3 Å. Le degré de polymérisation varie avec l'origine du matériau; il atteint 1000 à 3000 unités glucose dans le cas des celluloses naturelles, mais est beaucoup plus faible pour les celluloses régénérées.

b) - Structure submicroscopique.

La cellulose fut tout d'abord considérée comme un corps amorphe. Sa biréfringence, et sa propriété de diffracter les Rayons X, imposèrent rapidement l'idée d'une structure cristalline. L'interprétation des clichés de diffraction a permis de déterminer la structure spatiale de la maille cristalline élémentaire de la cellulose naturelle ou cellulose I. Mais, étant donné le nombre restreint de taches de diffraction, cette interprétation ne peut être qu'incomplète (I23). Le modèle proposé par MEYER & MISCH (I24) est considéré généralement comme l'approximation la plus valable (I8, I05, I06, I23, I25). La cellulose existe également sous d'autres formes cristallines dont la principale est la cellulose mercerisée ou hydrocellulose : cellulose II. Toutes les celluloses régénérées appartiennent à cette variété.

.../...

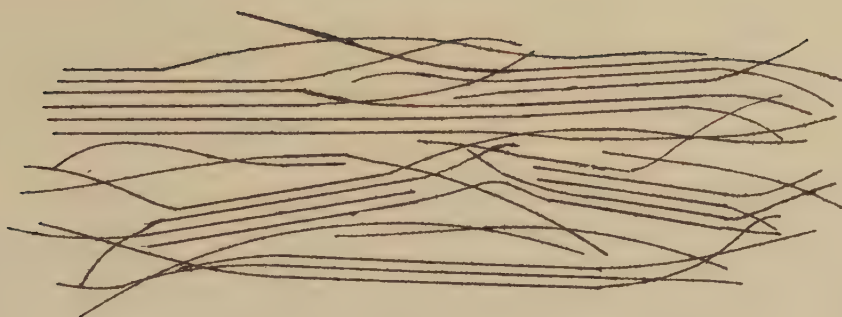


Fig. 40.

Représentation schématique de la disposition des enchaînements cellulodiques.

- chaînes appartenant à une région cristallisée.
- ~~~~ chaînes du domaine amorphe.

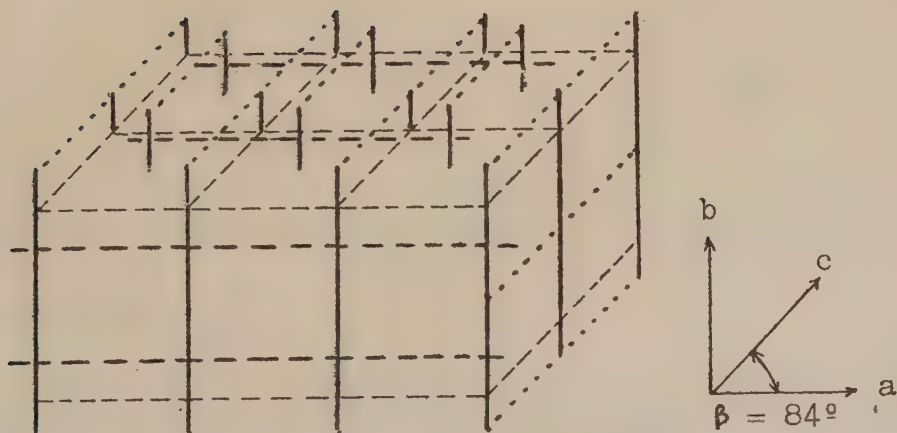


Fig. 41.

Forces de cohésion dans le réseau théorique de la cellulose.

- liaisons homopolaires (axe b)
- liaisons hydrogène (axe a)
- forces de Van der VAALS (axe c)
- Contenu des mailles élémentaires.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is illegible due to fading and the quality of the scan.

A faint, hand-drawn grid or table structure, possibly a ledger or account book page. The grid consists of approximately 10 columns and 10 rows, with some cells containing faint markings or numbers.

La cristallinité de la cellulose est cependant très imparfaite. Les clichés de Rayons X révèlent en effet, l'existence d'une partie amorphe plus ou moins importante. La structure submicroscopique des fibres cellulosiques a donné lieu à des interprétations diverses.

Nous avons reproduit, figure 40, le schéma de la conception actuelle d'une fibre cellulosique (18). Nous sommes en présence d'un milieu quasi-continu où les chaînes macromoléculaires sont approximativement parallèles. Dans certaines régions "d'ordre local élevé" (105,106,131), ce parallélisme tend à être parfait et correspond à un réseau diffractant les rayons X, ce sont les parties dites cristallines. Dans d'autres régions, la disposition des chaînes n'est plus régulière; ce sont les parties dites amorphes. La longueur des enchaînements est très supérieure à celles des régions cristallisées, une même molécule peut donc appartenir à plusieurs domaines cristallins et amorphes successifs. La partie amorphe comprend une infinité de structures allant d'une répartition des chaînes complètement désordonnée, à une disposition presque parallèle. Dans ce dernier cas, quelques chaînes ou même simplement deux d'entre elles, peuvent se trouver suffisamment rapprochées sur une très petite fraction de leur longueur pour que naissent entre elles des liaisons analogues à celles qui assurent la cohésion des régions cristallines. HERMANS (105,106) les appelle "points de cohésion permanents". Ces régions de dimensions restreintes ne donnent pas lieu à des raies de diffraction nettes et se confondent donc à l'examen aux Rayons X avec le domaine amorphe proprement dit.

L'importance relative des domaines cristallisés et amorphes varie non seulement d'une fibre à l'autre, mais dépend encore pour une même fibre, des traitements subis par celle-ci.

c) - Forces de cohésion. (Fig. 41).

La cohésion de l'édifice cristallin est assuré, longitudinalement (axe b.), par les liaisons homopolaires existant entre les atomes d'un même enchaînement. L'énergie de liaison est d'environ 20.000 à 200.000 cal/mole (126).

Dans le sens transversal, de nombreuses liaisons existent entre les chaînes voisines des édifices cristallins. Elles sont de deux types :

.../...

- des liaisons hydrogène entre les hydroxyles qui sont tous situés dans le plan des cycles glucosiques (axe a) : énergie de liaison d'environ 6 à 7.000 cal/mole (I2I et I26);

- des liaisons du type Van der Waals dans un plan perpendiculaire (axe c) : énergie de liaison d'environ 500 à 7.000 cal/mole (I26).

L'existence de liaisons hydrogène entre les hydroxyles est restée longtemps à l'état d'hypothèse. Elle a été récemment confirmée par la spectrographie infrarouge (I27). Ces liaisons peuvent être intra ou intermoléculaires. Dans les régions amorphes, l'existence des liaisons intermoléculaires est beaucoup moins fréquente et régulière que dans les régions cristallines. Elles deviennent cependant effectives dès que la distance entre deux chaînes voisines est suffisamment petite. Ainsi sont matérialisés les "points de cohésion permanents" de HERIANS (I05, I06).

B. - CONSTITUTION DES ACETATES DE CELLULOSE.

Les triacétates de cellulose ont une structure cristalline correspondant soit à celle de la cellulose I, soit à celle de la cellulose II (78 et I28).

Le fil d'acétate obtenu, comme nous l'avons vu, par filature du diacétate en solution acétonique, même après étirage, ne donne que de très mauvais diagrammes de diffraction (I29). Nous sommes en effet, en présence d'un composé intermédiaire où l'on peut supposer l'existence de régions où les chaînes sont disposées aussi parallèlement que dans les domaines cristallisés de la cellulose. Mais, dans ce cas, le réseau ainsi formé, ne peut donner naissance à des taches de diffraction définies. Aucune périodicité vraie n'existe en effet, dans ce réseau puisque la répartition des groupements acétyle le long des chaînes cellulosiques s'est faite au hasard au cours de la préparation en milieu homogène. Après une saponification complète, les régions cristallisées retrouvent la périodicité de la cellulose, et le degré de cristallinité apparaissant sur les diagrammes de diffraction est en relation directe avec l'étirage qu'a pu subir l'acétate initial (I29).

La cohésion transversale est due, dans le cas du triacétate, non plus à des liaisons du type hydrogène, mais à des forces d'origine dipolaire, dont l'énergie correspond à environ 4.000 à 5.000 calories par mole (I2I).

.../...

L'hydrolyse progressive du triacétate provoque l'apparition de groupements OH. CHAMPETIER & CLEMENT (121) ont constaté par examen des spectres d'absorption dans l'infrarouge de films d'acétate de cellulose, que la vibration de valence du groupe carbonyle vers $5,70 \mu$, subit une altération progressive de fréquence lorsque la teneur en acide acétique varie de 62,4 à 25%. Ils interprètent ce phénomène en admettant l'apparition de liaisons hydrogène entre le groupement carbonyle et les hydroxyles libres, dont l'énergie correspondrait à environ 3.000 calories par mole. Ces liaisons se développent surtout entre chaînes cellulosiques voisines et jouent donc un rôle important dans la cohésion latérale des acétates intermédiaires.

C. - EVOLUTION DE LA STRUCTURE DU DIACETATE FILÉ
COMMERCIAL AU COURS DE SA SAPONIFICATION PAR
L'AMMONIAQUE.

Cette réaction microscopiquement homogène se poursuit-elle à l'échelle moléculaire, avec une vitesse uniforme à travers le domaine cellulosique ?

Dans le cas d'une acétylation suivie d'une saponification de leurs filaments modèles, VERMAAS & HERMANS (38) ont démontré, par examen de l'évolution du spectre de diffraction de rayons X, que les régions amorphes réagissent avant les régions cristallisées.

Dans le cas du diacétate filé, nous avons vu que les régions bien orientées ne sont pas cristallisées au vrai sens du mot. Cependant, les forces de liaisons intermoléculaires y sont beaucoup plus nombreuses que dans les régions plus désordonnées. Leur degré d'accessibilité vis-à-vis de l'ammoniaque doit être plus faible que celui des régions véritablement amorphes.

Par saponification complète de la rayonne acétate étudiée dans ce travail, nous avons obtenu une cellulose régénérée dont le diagramme de diffraction est relativement pauvre. Toutes les rayonnées d'acétate n'ayant subi aucun étirage après filature (68,129) ont un comportement analogue. Etant donnée l'importance des phénomènes que nous avons observés, nous pourrions donc raisonner, en première approximation, comme si la réaction était homogène à l'échelle moléculaire.

.../...

Au cours de la saponification progressive par l'ammoniaque, les groupements acétyle relativement volumineux sont remplacés par des hydroxyles beaucoup plus petits.

L'édifice moléculaire se contracte. Nous avons vu, dans le chapitre IV, que l'évolution de la densité de la fibre à l'état sec, correspond effectivement à une diminution de volume proportionnelle à la quantité d'acide acétique éliminée (Fig. 25). La densité de la cellulose (1,52) et la densité du groupement acétyle calculée à partir du coefficient angulaire de cette courbe

$$\frac{1}{0,922} = 1,084 \text{ sont donc additives.}$$

D'autre part, les mesures de surfaces développées par adsorption d'azote à basse température n'ont pas décelé l'existence de pores accessibles aux molécules d'azote. Le gel cellulosique, à l'état sec, demeure donc compact et homogène pendant tout le cours de la saponification.

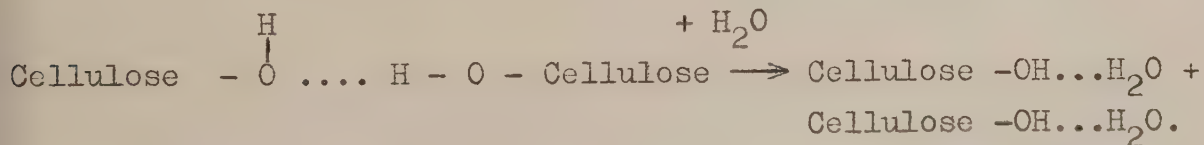
D. - ACTION DE L'EAU SUR LE DOMAINE CELLULOSIQUE.

a) - Comportement de la cellulose vis-à-vis de l'eau.

Malgré le caractère fortement hydrophile des hydroxyles, au nombre de trois par chaînon celloglucane, la cellulose est insoluble dans l'eau. Elle ne subit en effet, qu'un gonflement important. Ce phénomène surprenant ne peut être expliqué que par le blocage mutuel des hydroxyles entre eux.

Ce blocage peut être intra ou intermoléculaire.

Les hydroxyles engagés dans ces liaisons ne sont donc pas sensibles à l'action de l'eau. L'énergie de liaison entre deux oxydriles, qui est de l'ordre de 7.000 calories, exclut en effet, toute possibilité de rupture par les molécules d'eau selon le schéma ci-dessous (I2I).



Seuls les hydroxyles demeurant libres sont susceptibles de fixer des molécules d'eau, dites "eau de solvatation".

.../...

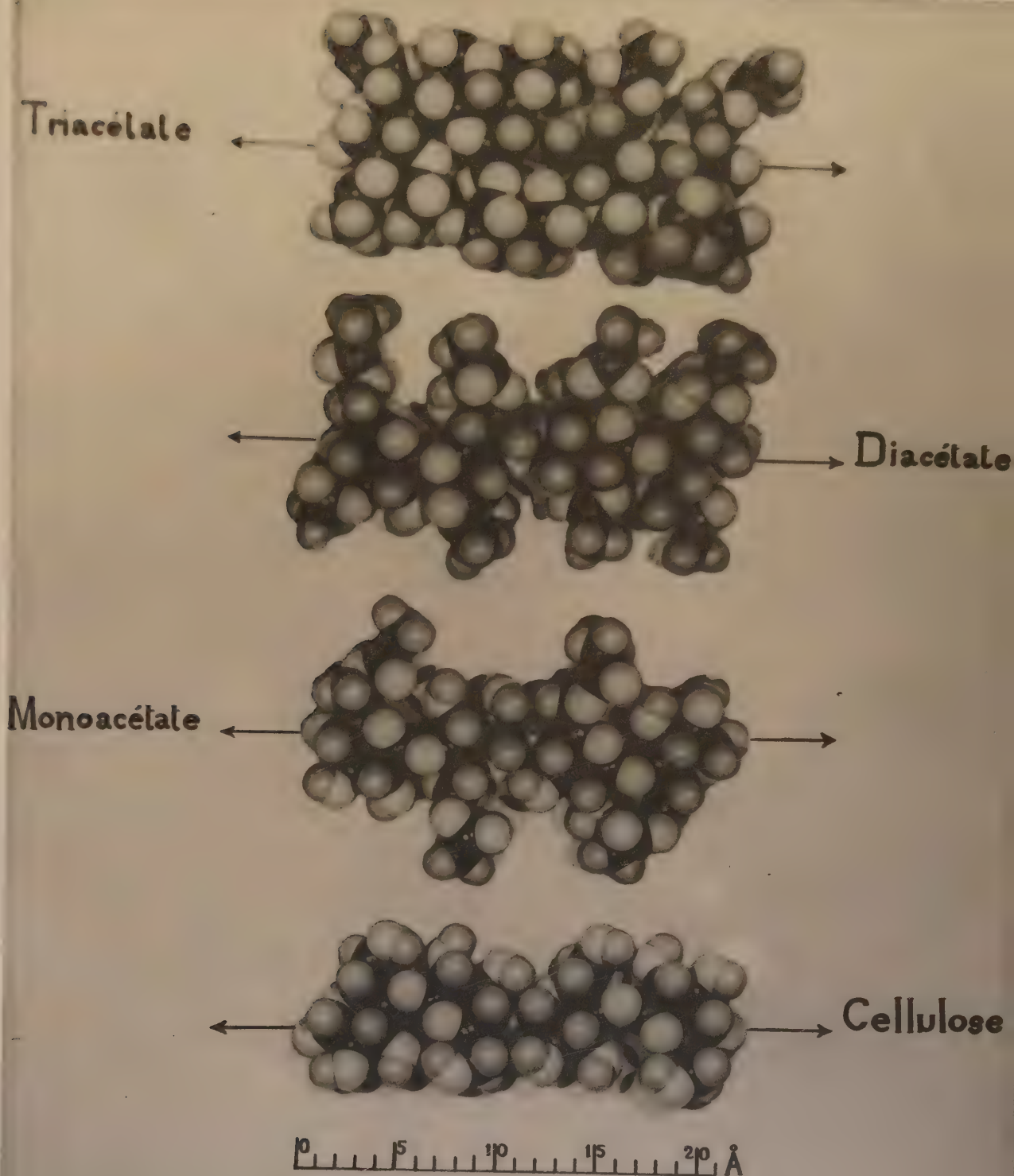


Fig.42

D'autre part, la surface de contact entre plusieurs molécules parallèles passe également par un minimum car le volume des groupements acétyle est bien supérieur à celui des hydroxyles. En comparant les édifices moléculaires construits au moyen des modèles HIRSCHFELDER-TAYLOR (Fig. 42) on se rend compte que ce minimum de surface de contact correspondrait approximativement au monoacétate de cellulose. Nous nous attendions même à déceler dans cette région une anomalie dans la variation de densité de la matière sèche. Puisque ce n'est pas le cas, il faut admettre que les chaînes se déforment légèrement dans la fibre sèche de façon à réaliser un tassement maximum.

Il apparaît donc que pendant la désacétylation, le nombre de liaisons intermoléculaires passe par un minimum en même temps que l'énergie de ces liaisons est la plus faible.

Nous venons de raisonner sur un ensemble de chaînes parallèles. Les conclusions ci-dessus doivent cependant être valables pour un domaine cellulosique réel, où l'énergie de liaison intermoléculaire est vraisemblablement minimum aux environs du monoacétate de cellulose.

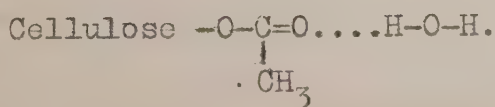
L'évolution du comportement des acétates de cellulose vis-à-vis de l'eau, au cours de leur saponification, peut maintenant s'interpréter facilement.

Les taux de reprise et de gonflement déterminés précédemment (Tableaux VII et VIII), ont été calculés, dans le tableau XV, en moles H_2O par groupe C_6 . En soustrayant de l'eau totale de gonflement, l'eau de solvatation, nous obtenons le nombre moyen, par groupe C_6 de molécules d'eau, dites de capillarité.

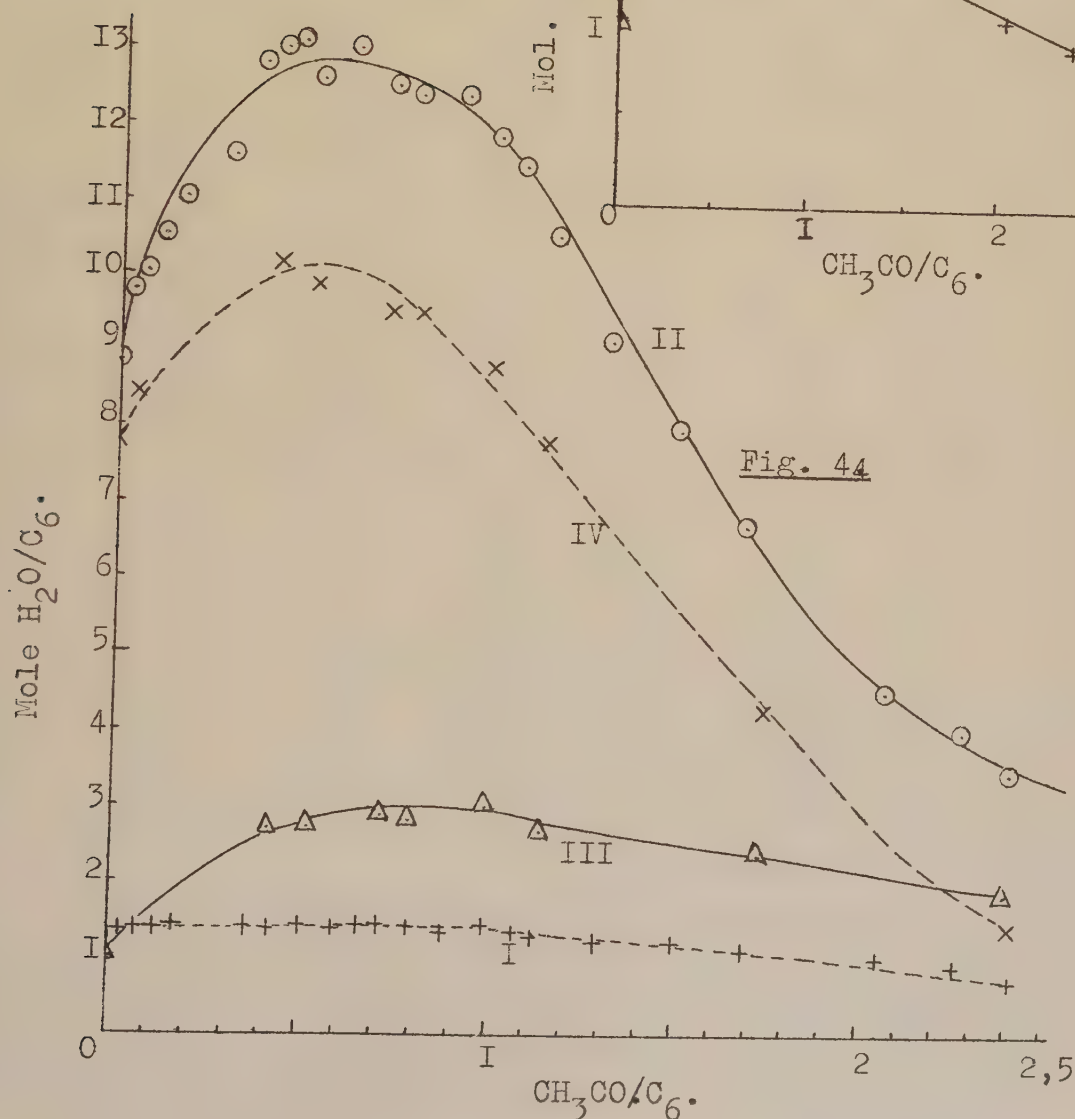
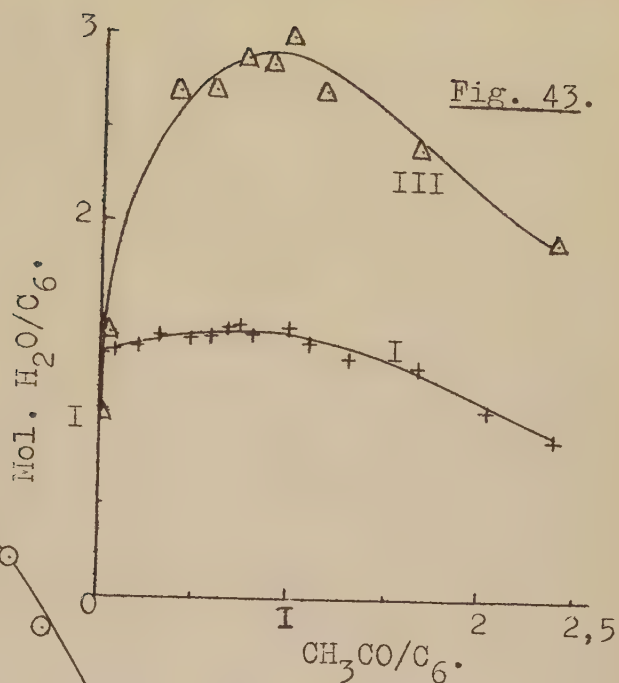
Dans la figure 44 sont portées en fonction de la teneur en groupes acétyle par chaînon glucose :

- l'eau de reprise à 18° C et 65% RH (courbe I).
- l'eau de gonflement (courbe II)
- l'eau de solvatation (courbe III)
- l'eau de capillarité (courbe IV).

L'acétate de cellulose initial, à 54,5% d'acide acétique a un taux de solvatation déjà élevé. CHAMPETIER & CLEMENT (121) ont montré en effet, que les propriétés hydrophiles des radicaux acétique ne sont pas négligeables puisque le triacétate de cellulose lui-même a un taux de solvatation de 1,26. Ces radicaux joueraient, vis-à-vis de l'eau, le rôle de donneur d'électrons selon le schéma :



.../...



Comportement des échantillons à l'égard de l'eau.

+---+ I : taux de reprise. Δ — Δ III : Eau de solvatation
 $\bigcirc$ — $\bigcirc$ II : taux de gonflement $\times$ — $\times$ IV : Eau de capillarité.

T A B L E A U XV.

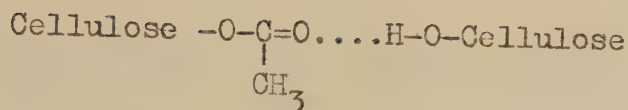
Variation du nombre de moles H_2O , de reprise, de gonflement, de solvatation et de capillarité par groupe C_6 , en fonction de la teneur en groupements CH_3CO .

CH_3COOH %	$\frac{CH_3CO}{C_6}$	Eau de reprise		Eau de gonflement		H_2O/C_6	
		H_2O %	H_2O/C_6	H_2O %	H_2O/C_6	de solvata- tion	de capilla- rité
Viscosité	0	14.2	1.28	82	7.4	1.0	6.4
0	0	14.5	1.31	98	8.8	1.0	7.8
1.6	0.096	14.8	1.34	107	9.7		
3.0	0.071	14.9	1.37	109	10	1.4	8.6
4.7	0.131	14.7	1.37	113	10.5		
6.7	0.179	14.3	1.35	117	11.0		
10.6	0.31	14.3	1.39	119	11.6		
12.2	0.357	14.1	1.39	129	12.7		
14.3	0.418	13.9	1.39	130	13	2.7	10.3
15.4	0.465	13.8	1.39	129	13.1		
17.5	0.536	13.7	1.40	123	12.6	2.7	9.9
20.0	0.631	13.6	1.42	125	13.0		
23.0	0.74	13.4	1.44	117	12.5	2.9	9.6
24.6	0.79	12.9	1.40	115	12.4	2.85	9.55
27.8	0.93	12.2	1.36	111	12.4		
29.3	1.0	12.5	1.42	103	11.9	3.0	8.9
31.0	1.072	12.0	1.38	100	11.5		
33.0	1.17	11.7	1.37	90	10.6	2.7	7.9
36.5	1.31	10.6	1.28	76	9.2		
40.1	1.50	10.0	1.25	65	8.1		
43.2	1.67	9.5	1.22	53	6.8	2.4	4.4
49.8	2.06	8.0	1.10	34	4.67		
52.5	2.25	7.2	1.03	29	4.13		
54.7	2.38	5.8	0.84	24	3.5	1.9	1.6

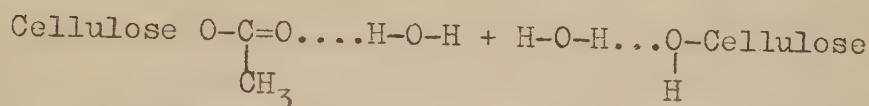
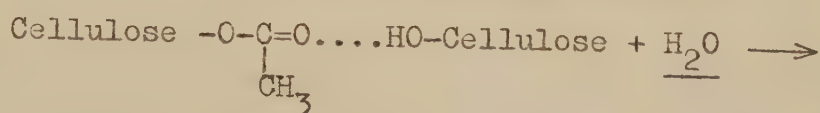
Mais l'apparition de ces liaisons hydrogène n'affaiblit pas sensiblement la cohésion de l'édifice moléculaire qui est assurée par des forces du type Van der Waals. La distance entre les chaînes n'augmentant pas, il y a peu de place pour les molécules d'eau de capillarité qui sont en nombre inférieur à celui des molécules de solvatation.

A mesure que la désacétylation progresse, les liaisons du type :

.../...



se multiplient. Elles sont facilement rompues par une réaction d'hydratation du type proposé par CHAMPETIER & CLEMENT qui met en jeu une énergie nettement supérieure à 3.000 calories :



Le taux de solvatation augmente donc progressivement avec, pour conséquence, un affaiblissement des forces de cohésion intermoléculaires. La teneur en eau de capillarité augmente donc également très vite.

Aux environs du monoacétate, la plupart des hydroxy-les libres ne peuvent se saturer mutuellement étant donnée la faible surface de contact entre chaînes parallèles. La distance entre deux hydroxyles voisins est supérieure, en effet, à 2,6 Å (distance optimum pour l'établissement d'une liaison $-\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-$).

Leur solvatation s'ajoutera à celle obtenue par rupture des liaisons acétyle-hydroxyle. A ce stade la valeur maximum du taux de solvatation que nous avons obtenu est de 3 H₂O par chaînon glucose. Elle devrait donc correspondre à une dispersion du polymère dans l'eau. Compte tenu des erreurs expérimentales le taux réel doit demeurer légèrement inférieur à cette valeur. Mais il suffit que le degré de polymérisation soit plus faible pour que cette dispersion ait lieu. Les monoacétates solubles dans l'eau sont, en effet, bien connus (60,121,132).

La teneur en eau de capillarité est alors très importante : 9 moles H₂O par groupe C₆. Elle augmente encore légèrement jusqu'à une composition de 0,5 CH₃CO par groupe C₆. Ce n'est pas à l'écartement des chaînes du domaine cellulosique qu'il faut alors attribuer cette augmentation, mais plutôt à l'accroissement d'espace disponible pour les molécules d'eau résultant du départ des groupes acétyle. Le taux de solvatation ne varie pas sensiblement.

A partir de cette teneur de 0,5 CH₃CO par groupe C₆, le nombre des groupements acétyle devient trop faible pour maintenir suffisamment éloignés les uns des autres les OH libres.

Ces derniers commencent donc à se saturer mutuellement. Le taux de solvatation diminue très rapidement pour atteindre une valeur de 1 H₂O par groupe C₆ au moment où l'on aboutit à la cellulose régénérée (cellulose II). La teneur en eau de capillarité diminue également très vite. Les ponts hydrogène entre hydroxyles se multiplient en effet, et les chaînes se rapprochent.

Quant au nombre de moles d'eau par C₆ absorbés, par la fibre à 18° C et 65% d'humidité relative, nous remarquerons simplement (Fig. 43) qu'il augmente au début de la saponification pour passer par un maximum très peu sensible, correspondant, semble-t-il, au maximum de solvatation. Le nombre de molécules d'eau ainsi absorbées demeure toujours très inférieur à l'eau de solvatation sauf au voisinage de la cellulose où la solvatation n'est que de 1 H₂O/C₆, et l'eau de reprise de 1,31.

N'ayant pas déterminé les isothermes d'absorption d'eau, nous ne pouvons discuter plus avant ce phénomène, d'autant plus que deux hypothèses sont en présence pour expliquer la sorption de l'eau par la cellulose :

- simple dissolution des molécules d'eau (I05, I06, I33),
- ou - adsorption par une surface interne (I07, I34) le domaine cellulosique se comportant vis-à-vis de l'eau comme un corps poreux.

E. - INTERPRETATION DU MAXIMUM D'AFFINITE TINCTORIALE.

Il nous est d'abord apparu avantageux d'exprimer nos résultats de teinture en molécules de colorant fixées par groupe C₆ pour les comparer plus facilement aux données du paragraphe précédent. Nous avons donc recalculé, dans le tableau XVI, les valeurs du tableau V correspondant à la teinture avec le Bleu ciel direct verdâtre, à la concentration de 0,1 g/l.

La discussion qui va suivre ne portera que sur cette série de résultats, les autres colorants ayant, comme nous l'avons vu (Fig. I3 et I4), un comportement très analogue.

Dans la figure 45, nous avons porté les nombres de moles de colorant (courbe I) et d'eau (courbe II) fixés groupe C₆.

Il apparaît immédiatement que le maximum d'affinité tinctoriale correspond au maximum de taux de solvatation par l'eau.

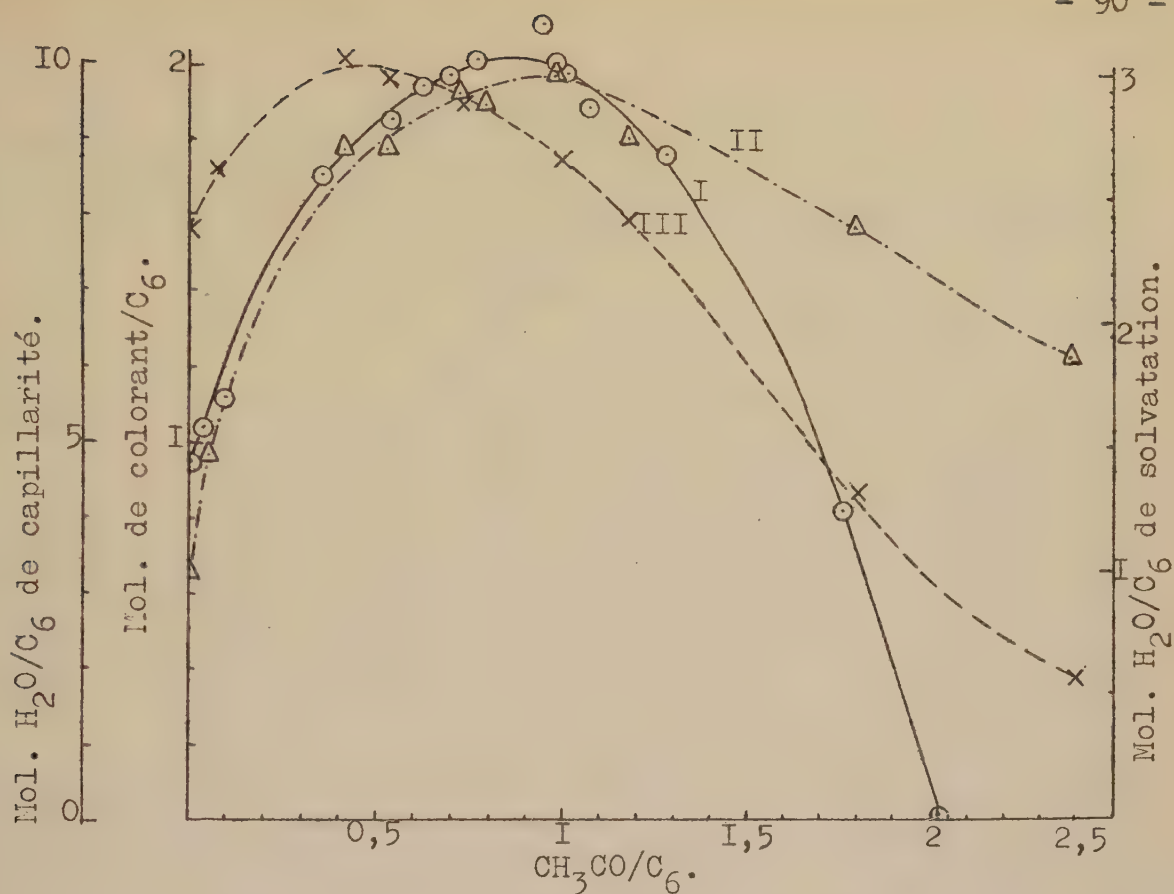


Fig. 45.

Courbe I	○—○	Moles colorant/ C_6 .
Courbe II	△---△	H_2O solvation/ C_6 .
Courbe III	×---×	H_2O capillarité/ C_6 .

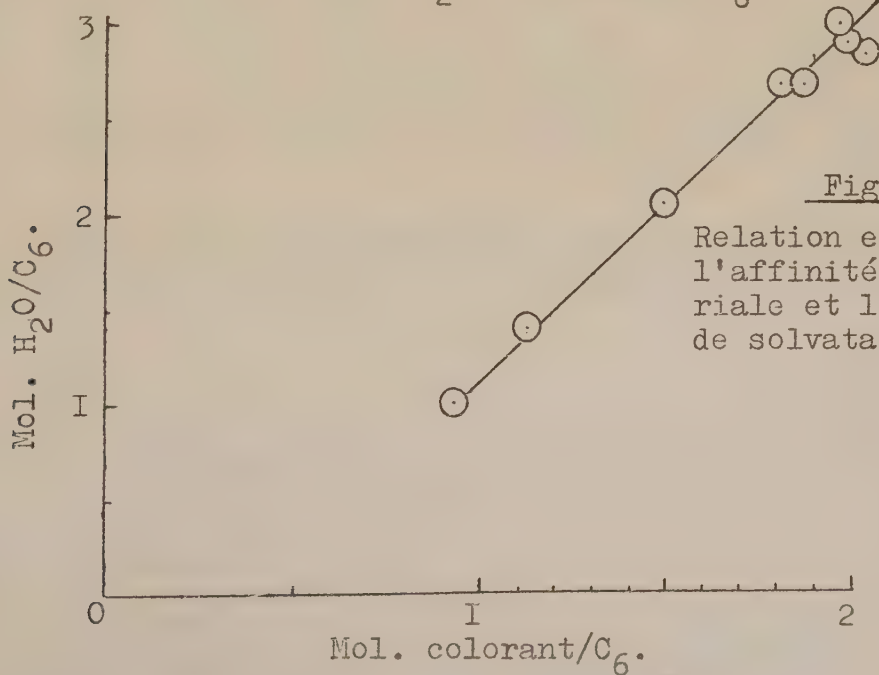


Fig. 46.

Relation entre l'affinité tinctoriale et le taux de solvation.

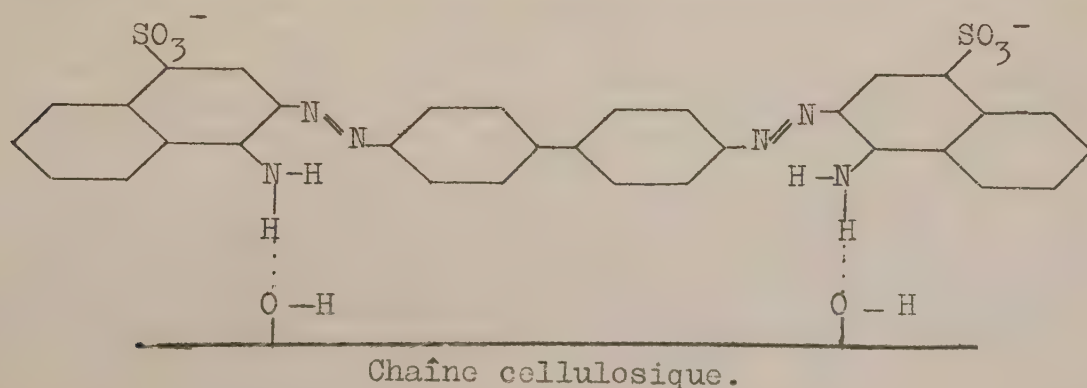
T A B L E A U XVI.

Variation du nombre de moles de Bleu ciel direct verdâtre par groupe C₆, en fonction de la teneur en groupements CH₃CO.

CH ₃ COOH %	CH ₃ CO C ₆	Colo- rant %	Moles colorant C ₆ 10 ⁻³	CH ₃ COOH %	CH ₃ CO C ₆	Colo- rant %	Moles colo- rant C ₆ 10 ⁻³
Viscose	0	0.20	0.326	24	0.774	1.03	2.02
0	0	0.57	0.93	27.8	0.93	1.05	2.12
1.6	0.036	0.63	1.03	28.8	0.975	0.99	2.01
3.4	0.095	0.66	1.12	29.3	1.0	0.97	1.99
12.2	0.357	0.96	1.71	31	1.072	0.90	1.88
17.5	0.536	1.00	1.86	35.7	1.285	0.81	1.76
20	0.631	1.03	1.95	43.2	1.67	0.35	0.82
22	0.703	1.02	1.97	48.7	2	0.01	0.02

Le mode de liaison entre les molécules d'un colorant direct et la cellulose a fait l'objet de nombreuses hypothèses. La formation de liaisons hydrogène entre les hydroxyles de la cellulose et certaines fonctions portées par les molécules de colorant, est actuellement admise comme la plus vraisemblable (99). Elle est confirmée par de nombreux faits expérimentaux. Les colorants possèdent d'une part de nombreux hydrogènes qui, reliés à un atome d'oxygène ou d'azote, peuvent jouer le rôle d'accepteur d'électrons; d'autre part, des groupements qui, tels que les azoïques, les oxygènes d'un hydroxyle ou d'une fonction éther, sont porteurs d'un doublet électronique libre et peuvent, par conséquent, jouer le rôle de donneurs d'électrons. La cellulose elle-même possède les groupes antagonistes soit donneurs : oxygène des hydroxyles, soit accepteurs : hydrogène de ces mêmes hydroxyles.

Dans le cas du Rouge Congo, VICKERSTAFF (99) schématise ainsi la fixation de la molécule de colorant sur la chaîne cellulosique :



Dans les molécules de colorants directs la distance entre les groupements pouvant participer à ce mode de liaison est voisine de $10,3 \text{ \AA}$, ou d'un multiple de cette valeur, qui correspond à la périodicité des enchaînements cellulosiques (99).

En milieu aqueux les groupements hydroxyle libres de la cellulose sont, nous l'avons vu, solvatés par l'eau. Une petite partie de ces molécules d'eau serait donc remplacée par les molécules du colorant (135). Il y a lieu de remarquer que les groupements actifs des colorants étant vraisemblablement solvatés eux aussi, il y aurait une réaction de double échange.

Dans le cas de la désacétylation progressive d'un fil de d'acétate, le taux de solvatation par l'eau passe par un maximum; il est donc logique que les possibilités de liaison colorant-domaine cellulósique évoluent comme le taux de solvatation et que l'affinité tinctoriale présente, elle aussi, un maximum pour le même degré de désacétylation.

Les courbes de solvatation et d'affinité tinctoriale (Fig. 45) ne demeurent cependant parallèles que pour les celluloses peu acétylées (de 0 à $1 \text{ CH}_3\text{CO}$ par groupe C_6), au delà, elles s'écartent nettement car l'affinité tinctoriale décroît beaucoup plus vite que le taux de solvatation. On remarque en effet, que le diacétate initial n'a aucune affinité pour les colorants directs alors qu'il se solvate deux fois plus que la cellulose régénérée.

Pour expliquer ces écarts, il importe de faire intervenir la notion "d'accessibilité" du domaine cellulósique, c'est-à-dire la possibilité, pour des molécules de dimensions données, de pénétrer dans cet édifice. Les molécules de colorants directs qui doivent diffuser dans le domaine cellulósique pour s'y fixer et réaliser la teinture, ont au moins les dimensions de quatre chaînons glucose; elles éprouveront donc toujours beaucoup plus de difficultés à pénétrer dans l'édifice que les molécules d'eau bien plus petites. Il en résulte que le domaine cellulósique d'un diacétate, peu accessible, ne pourra être pénétré par les molécules de colorants tandis qu'il sera, dans une certaine mesure, perméable aux molécules d'eau. En nous servant justement de l'eau de capillarité pour apprécier l'accessibilité de la fibre, nous remarquerons que cette dernière est très faible pour l'acétate de cellulose initial ($1,6 \text{ H}_2\text{O}/\text{C}_6$) : la solvatation de cet acétate secondaire demeure cependant appréciable grâce à la petitesse des molécules d'eau. La fixation de ces molécules sur les groupements acétyle ne perturbe pas sensiblement les forces de liaisons intermoléculaires, le gonflement, donc la place disponible pour l'eau de capillarité reste très faible. Par saponi-

fication progressive, la solvatation augmente et provoque, nous l'avons vu, la rupture d'un nombre croissant de liaisons $-\text{CH}_3\text{CO}...$ H-O-. La teneur en eau de capillarité croît très rapidement (Fig. 44, courbe IV; Fig. 45, courbe III) et lorsqu'elle atteint une valeur moyenne de $3,5 \text{ H}_2\text{O}/\text{C}_6$, quelques molécules de colorant ($0,02/\text{C}_6$) réussissent à pénétrer et à se fixer dans la fibre. Entre $2 \text{ CH}_3\text{CO}/\text{C}_6$ et $1 \text{ CH}_3\text{CO}/\text{C}_6$, l'eau de solvatation et l'eau de capillarité augmentent simultanément, c'est-à-dire que les liaisons disponibles et l'accessibilité de la fibre sont accrues en même temps; il est donc compréhensible que l'affinité tinctoriale subisse un accroissement très rapide dans ce domaine. Tant que l'eau de capillarité demeure comprise entre 8 et 10 moles $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6$, on peut estimer que la fibre est très perméable aux molécules de colorant, et que la fixation de ce dernier ne dépend plus que du nombre des liaisons libres qu'il peut saturer; l'affinité tinctoriale doit donc évoluer comme le taux de solvatation. C'est ce que l'on observe dans la région comprise entre le monoacétate et la cellulose régénérée où comme le montre la figure 46, le nombre de molécules de colorant fixées par groupe C_6 est proportionnel au taux de solvatation.

Nous avons d'autre part, comparé les propriétés de la cellulose obtenue en fin de saponification avec celles d'un échantillon témoin de viscose. Le gonflement dans l'eau, de ce dernier, est nettement plus faible. La teneur en eau de capillarité correspondante : $6,5 \text{ H}_2\text{O}/\text{C}_6$ est donc inférieure à celle de notre cellulose régénérée : $8 \text{ H}_2\text{O}/\text{C}_6$. Cette différence est suffisante pour que, à taux de solvatation égal, l'affinité de la viscose soit presque trois fois plus faible que celle de la cellulose complètement désacétylée. Ces chiffres confirment bien l'influence prépondérante de l'eau de capillarité sur la possibilité de pénétration des molécules de colorant dans le domaine cellulosique, lorsque le nombre de liaisons disponibles demeure constant.

F. - CONCLUSIONS.

L'inertie du diacétate secondaire filé, à l'égard des colorants directs, était attribuée jusqu'à présent, à la nature hydrophobe des groupements acétyle. On admettait que, par élimination progressive de ces groupements, l'affinité tinctoriale et la capacité de gonflement dans l'eau augmentaient proportionnellement à la quantité de "cellulose formée".

Inversement RHEINER (I36), par acétylation partielle du coton jusqu'à une teneur en acide acétique correspondant au monoacétate, supprimait l'affinité de cette fibre cellulosique pour les colorants directs.

Les expériences de TANKARD (I20), et CHAMPETIER & CLEMENT (I21) ont déjà démontré que l'affinité des groupements acétyle pour l'eau est loin d'être négligeable puisque leur taux de solvatation est toujours supérieur à celui de la cellulose elle-même.

Mais le caractère hydrophile de ces groupements ne perturbant pas les forces de cohésion entre chaînes jusqu'au stade diacétate secondaire tout au moins, il est logique que le gonflement dans l'eau demeure très faible.

D'autre part, nos résultats expérimentaux sont en contradiction formelle avec les idées admises, jusqu'à présent, quant au comportement des acétates de cellulose à l'égard des colorants directs.

L'interprétation que nous avons donnée des phénomènes observés est étayée par un certain nombre de données expérimentales, en même temps qu'elle tient compte des hypothèses actuellement avancées pour expliquer la fixation de l'eau et des molécules de colorant dans le domaine cellulosique. On peut donc envisager ici sous un nouvel aspect, le problème de la "substantivité" des colorants, déjà si souvent abordé. Dans tous les travaux relatifs à la substantivité, on s'est surtout attaché à étudier des catégories chimiques de colorants, la forme de leur molécule, la disposition de leurs groupements fonctionnels, leur degré de dispersion, etc.... en recherchant, en fonction de ces différents facteurs, leur affinité pour une fibre cellulosique donnée. On peut considérer que notre travail traite de la substantivité sous l'angle complémentaire qui n'avait, jusqu'à présent, pas été abordé : l'influence de la composition chimique de la fibre sur l'affinité de celle-ci pour un colorant donné.

Il est bien évident que ces deux aspects de la substantivité doivent être pris en considération lorsqu'on cherche à approfondir les mécanismes de la teinture puisque ceux-ci dépendent à la fois de la nature physique et chimique du colorant et de la fibre. Les colorants directs que nous avons utilisés au cours de notre travail, ont tous une substantivité qui varie de la même façon vis-à-vis des acétates progressivement désacétylés. Nous avons admis que la teinture de nos fibres par ces colorants dépendait : 1) de l'accessibilité de la fibre; 2) des liaisons disponibles pour fixer le colorant. Ces deux conditions doivent être simultanément remplies pour espérer une bonne affinité tinctoriale. Jusqu'à présent, on n'a pu agir que sur un seul de ces facteurs; l'accessibilité, que l'on fait intervenir sous le nom de gonflement dans les opérations de teinture.

Nous rappellerons d'ailleurs à ce propos que le tri-acétate de cellulose ne peut se teindre par le Bleu de méthylène qu'en présence d'un agent de gonflement convenable comme l'a montré KNOEVENAGEL (60.).

La possibilité d'étudier la substantivité des colorants directs en fonction d'une variation continue de la composition chimique du substrat, ouvre donc des voies nouvelles pour l'étude du phénomène de teinture.

Nous n'avons déterminé, en effet, que la variation d'affinité tinctoriale à l'équilibre en fonction de la teneur en groupements acétyle, mais il serait probablement intéressant d'examiner l'influence de ce facteur sur les chaleurs de fixation et les vitesses de diffusion des molécules de colorant. Il serait également utile d'introduire, à la place des groupements acétyle, d'autres substituants dans l'édifice cellulosique.

De plus, la relation entre la capacité de solvata-tion et l'accessibilité d'une part, et la fixation des colorants par liaison hydrogène d'autre part, pourrait peut-être aider à résoudre les difficiles problèmes de teinture que pose presque toujours la découverte d'une nouvelle fibre synthétique.

Toutes ces suggestions qui découlent naturellement de notre étude, n'ont d'intérêt que dans la mesure où des expériences ultérieures confirmeront que l'aptitude d'une fibre à se teindre par les colorants directs dépend de son accessibilité et de ses liaisons disponibles. Nous pensons l'avoir suffisamment démontré pour les acétates de cellulose progressivement désacétylés et, dans un travail récent, MAYRARGUE et PÂRIS (137) en ont apporté une première confirmation en retrouvant pour la cellulose (viscose), progressivement acétylée, des phénomènes tout à fait parallèles à ceux que nous avons décrits dans ce travail.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

—=:=0:=—

Le problème de la saponification de l'acétate de cellulose a été abordé maintes fois, tant au point de vue théorique, que pratique.

Au début de notre travail, nous avons simplement l'intention d'examiner la progression de la saponification, au sein des brins d'un acétate de cellulose secondaire, filé. La teinture des échantillons désacétylés par la soude n'avait pour but que de rendre visibles les couches attaquées. Le comportement anormal de ces couches à l'égard des colorants directs attira notre attention sur les produits intermédiaires obtenus au cours de la réaction. L'étude de leurs propriétés n'avait, pas, en effet, été l'objet de nombreux travaux.

Nous avons donc étudié, en fonction de la teneur en acide acétique des produits obtenus, les variations de leur affinité tinctoriale et de leur comportement à l'état sec et humide. La possibilité de relier entre eux des phénomènes qui sont habituellement examinés indépendamment les uns des autres, nous apparaissait très intéressante.

Après avoir choisi les techniques analytiques qui nous étaient nécessaires (Chapitre I), nous avons, dans le deuxième Chapitre, passé rapidement en revue les très nombreux travaux se rapportant à la saponification de l'acétate de cellulose, tout particulièrement dans le cas du diacétate secondaire filé. Il s'en dégage la possibilité de saponifier le fil de deux manières différentes :

- soit d'une façon microscopiquement hétérogène, la réaction progressant par couches successives de l'extérieur vers l'intérieur du brin élémentaire;

- soit d'une façon microscopiquement homogène, la vitesse de désacétylation étant sensiblement égale à travers toute la masse du brin.

.../...

Dans la première partie du troisième chapitre, l'examen au microscope des coupes de fils saponifiés par la soude et teints par un colorant direct, nous a permis de mettre en évidence l'existence d'acétates intermédiaires dont l'affinité tinctoriale est bien supérieure à celle de la cellulose obtenue en fin de réaction. L'étude de la variation de cette affinité en fonction de la teneur en acide acétique a été faite avec plusieurs colorants directs dans la deuxième partie de ce chapitre, les échantillons ayant subi une désacétylation microscopiquement homogène de plus en plus poussée. Les courbes obtenues passent par un maximum pour une composition voisine du monacétate de cellulose. L'affinité tinctoriale de ces acétates intermédiaires est de deux à trois fois supérieure à celle obtenue par saponification complète.

L'explication de ce phénomène entièrement nouveau ne pouvait être tentée qu'après un examen systématique de la variation d'autres propriétés en fonction de la teneur en acide acétique.

Dans le quatrième chapitre nous avons donc étudié :

- la variation du taux de reprise et de gonflement dans l'eau des échantillons obtenus;
- leur comportement à l'état sec, par des mesures de surfaces développées et de densités;
- l'évolution de leur solvatation par l'eau.

Le taux de reprise augmente presque régulièrement avec l'abaissement de la teneur en acide acétique. Le gonflement passe par un maximum ne concordant pas avec le maximum d'affinité tinctoriale. A l'état sec, la fibre n'est pas poreuse à l'égard des molécules d'azote. D'autre part, la variation de sa densité correspond à une contraction proportionnelle à la quantité de groupements acétyle éliminés.

L'examen des taux de solvatation par l'eau s'est révélé beaucoup plus fructueux. Au maximum d'affinité pour les colorants directs correspond, en effet, un maximum de taux de solvatation.

Dans le cinquième et dernier chapitre, utilisant d'une part, les conceptions actuelles sur le domaine cellulósique, d'autre part, l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail, nous avons proposé une explication générale du comportement des acétates progressivement, saponifiés vis-à-vis de l'eau et des colorants directs.

Notre interprétation se résume en ceci : l'affinité tinctoriale dépend non seulement du degré d'accessibilité de la fibre par rapport aux grosses molécules de colorant, mais également des possibilités de liaisons hydrogène entre cette fibre et ce colorant. Nous avons matérialisé la notion d'accessibilité au moyen de l'eau de capillarité. Lorsque cette quantité d'eau de capillarité devient suffisante, le nombre de molécules de colorant pouvant se fixer est proportionnel au taux de solvata-tion, c'est-à-dire au nombre de liaisons hydrogène disponibles dans le milieu cellulosique.

Cette interprétation de ce qui pouvait paraître une anomalie surprenante dans le domaine de l'affinité des dérivés cellulosiques pour les colorants directs, nous paraît apporter des précisions utiles sur les conditions mêmes de la teinture d'une fibre par cette catégorie de colorants, en même temps qu'elle suggère de nouvelles recherches souhaitables pour éclairer la délicate question du mécanisme de l'affinité tinctoriale.

.../...

- (1) SCHUTZENBERGER
SCHUTZENBERGER & NAUDIN, C.R. 68, 814 (1869).
Bull. Soc. Chim. France 12, 108
(1869)
- (2) FRANCHIMONT, C.R. 89, 711 (1879;
92, 1053 (1881).
"Research on Cellulose" Longmans
Green and Co (1901).
D.R.P. 83.368 (1905).
- (3) CROSS & BEVAN,
GUIDO, GRAF, HENCKEL, &
DONNERSMARK,
LEDERER, D.R.P. 105.347 et 112.817 (1898).
D.R.P. 118.533 (1899) et
120.713 (1900).
U.S.P. 709.922 (1902).
B.F. 350.522 (1904) et
E.P. 28.733 (1904).
U.S.P. 733.729 (1903) et
838.350 (1904);
E.P. 19.330 (1905)
B.F. 358.079 (1905).
Proc. Cambridge Phil. Soc. 20,
I. 16 (1920).
- (4) MORK, LITTLE & WALKER,
EICHENGRÜN, BAYER,
MILES, Helv. Chim. Acta 5, 544 (1930).
Farben Ztg. 35, 2032 (1930).
"Zelluloseazetate" Theodor
Steinkopff Dresden und Leipzig
(1933).
- (5) FENTON & BERRY,
BERNOUILLI, SCHENK et
HAGENBUCH, "Zur Kenntniss der Verseifung
von Celluloseacetaten" - Thèse.
Karlshrue (1932).
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 3,
269 (1931).
- (6) KRÜGER,
KRÜGER, "Die Chemie der Zellulose und
ihrer Begleiter" Leipzig (1929).
Ann. 435, I (1924);
Ann. 443, 71 (1925);
Ann. 450, 15 (1926).
- (7) EMMERICH;
MURRAY, STAUD & GRAY, "Uber Acetylcellulose". Disser-
tation. Heidelberg (1909).
Chem. Ztg. 35, 248 (1922).
Z. angew. Chem. 27, 505 (1914).
Zellulosechem. 3, 119 (1922).
"An introduction to the Chemis-
try of Cellulose". Chapman et
Hall Ltd. London (1938).
Chimie et Industrie 21, III3
(1929).
- (8) HESS,
HESS, WELTZIEN & MESSNER,
WELTZIEN & ZINGER,
SCHULTZE & HESS,
EBERSTADT,
- (9) KNOEVENAGEL,
KNOEVENAGEL & KÖNIG,
- (10) MARSH & WOOD,
- (11) DESCHIENS,

- (17) DELORME & BLUNA,
 (18) CHAMPETIER,
 (19) BECK,
 (20) OST,
 OST & KATAYAMA,
 (21) SCHLIEHMANN,
 (22) WORDEN,
 (23) HOTTENROTH,
 (24) GENUNG, RUSSEL et MALLAT,
 (25) PARSONS,
 (26) SUDBUROUG & THOMAS,
 (27) FRIEDRICH & ROPOPORT,
 (28) FREUDENBERG & HARDER,
 " & WEBER,
 " & SOFF,
 " & BREDERECK,
 (29) PREGL & SOLTYS,
 (30) WENZEL,
 (31) BERL, RUEFF & WAHLIG,
 (32) PERKIN,
 GREEN & PERKIN,
 (33) KATSUMOTO, ATSUKI & KAGAWA
 (34) PILGRIM, Tennessee Eastman Corp.
 (35)
 (36) ABRIBAT,
- "Les Matières Plastiques" Tome II.
 Les Editions Technique et Textile,
 Paris (1945).
 "Dérivés Cellulosiques". Dunod,
 Paris (1947).
 Dissertation. Leipzig (1913).
 Z. angew. Chem. 19, 995 (1906);
22, 930 (1909);
 Mon. Sci. 22, 465 (1906);
 Chem. Ztg. 32, 815 (1908);
34, 461 (1910);
35, 1125 (1911).
 Z. angew. Chem. 25, 1468 (1912);
32, 66 (1919).
 Ann. 378, 379 (1911).
 "Technology of Cellulose Esters"
 Vol. VIII.
 D. Van Nostrand Company. New
 York (1916).
 Chem. Ztg. 38, 515 (1914).
 Kunstseide 3, 412 (1913).
 Ind. Eng. Chem. An. Ed. 13, 369
 (1941).
 J. Text. Inst. 24, T 167 (1933).
 Proc. Chem. Soc. 21, 88 (1905).
 Biochem. Z. 251, 432 (1932).
 Ann. 443, 230 (1923).
 Z. angew. Chem. 38, 280 (1925).
 Ann. 494, 68 (1932).
 Z. angew. Chem. 45, 241 (1932).
 Mikrochemie, 7, I (1929).
 Monatsch. 18, 659 (1897).
 Chem. Ztg. 55, 861 (1931).
 Proc. Chem. Soc. 20, 171 (1904);
 J. Chem. Soc. 87, 107 (1905).
 J. Chem. Soc. 85, 1462 (1904);
87, 107 (1904);
89, 811 (1906);
90, 652 (1906);
91, 1230 (1907).
 J. Soc. Chem. Ind. Japan 36, Sup-
 pl. binding 340 (1933).
 Résultats non publiés (cf. 24).
 Am. Dyestuff Reprtr. 36, 65 (1933).
 Ann. Chim. anal. et Chim. appl.
15, 147 (1933).

- (37) BOESEKEN, Van den BERG & KERSTJENS,
 (38) VERMASS & HERMANS,
 (39) KOGL & POSTOWSKY,
 (40) BARTHELEMY,
 (41) IRVINE & HIRST,
 (42) VIGNON & GERIN,
 (43) SCHWALBE,
 (44) WERNER & ENGELMANN,
 (45) HOWLET & MARTIN,
 (46) SOCIETE RHODIACETA
 (47) WOODBRIDGE,
 (48) MORK,
 (49) ZEMPLEN & PACSU,
 " GERECS & ADACSY,
 (50) TSUSUKI,
 (51) DYNAMIT A.G. TROISDORF,
 (52) CLEMENT & RIVIERE,
 (53) FENNAZIN,
 (54) PRINGSHEIM,
 (55)
 (56) GUTSCHE,
 (57) OST & WILKENING,
 (58) TORII,
 (59) YARSLEY,
 (60) KNOEVENAGEL & EBERSTADT,
 (61) LEIGH & BARNETT,
 (62) CHARRIOU & VALETTE,
 (63) DU PONT de NEMOURS,
 (64) SOCIETE RHODIACETA,
 (65) BATTEGAY & PENCHE,
- Rec. Trav. Chim. 35, 320 (1916).
 Polymer Sci. II, 4, 397 (1947).
 Ann. 440, 34 (1924).
 Mon. Sci. 78, 549 (1913).
 J. Chem. Soc. 121, 1587 (1922).
 C.R. 31, 588 (1900).
 Z. angew. Chem. 23, 433 (1910).
 Z. angew. Chem. 42, 438 (1939).
 J. Text. Inst. 35, T. 123 (1944).
 Résultats non publiés.
 Am. Chem. Soc. 31, 1067 (1909).
 Am. Chem. Soc. 31, 1069 (1909).
 Ber. Deut. Chem. Ges. 62, 1613 (1929).
 Ber. Deut. Chem. Ges. 69, 1827 (1936).
 Bull. Chem. Soc. Japan 3, 276 (1928).
 Rapport anglais C.I.O.S. N° 22. 185.
 Résultats non publiés.
 Chimie et Industrie 22, 1134 (1929).
 Chem. Ztg. 54, 605 (1930).
 Ann. 452, 308 (1927).
 Rev. Universelle Soies et Soies artificielles 5, 1925 (1930).
 Dissertation, Heidelberg (1910);
 Chem. Ztg. 35, 248 (1922).
 Z. angew. Chem. 25, 1468 (1912).
 Soc. Chem. Ind. Japan 25, 110 (1922).
 "Celluloseacetate" p. 29. Springer (1927).
 Kolloïd. Beihefte 13, 193 (1921).
 Soc. Chem. Ind. 40 8 T (1921).
 "Films indéformables pour la photographie aérienne". Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air N° 116, p. 41. Gauthier et Villars. Paris (1937).
 Specification Cellulose acetate Plastics. Type 116 et 118. Methods of Examination p. 661-2.
 Résultats non publiés.
 Rev. Gen. Mat. Color. 33, 62 (1929).
 Bull. Soc. Chim. France 45, 132 (1929).

- (66) ROEPER, Eastman Kodak Co,
 (67) MALM; GENUING, WILLIAMS & PILE,
 (68) HOWLET & MARTIN,
 (69) HALLER & RUPERTI,
 (70) MUNIR ABD el SAHID,
 (71) HESS & TROGUS,
 (72) KRÜGER,
 (73) KITA, SAKURADA & NAKACHIMA,
 (74) MATHIEU,
 (75) HALLER,
 (76) WEGSHEIDER,
 (77) COLTOF, WATERMAN & WOLF,
 (78) HAPPEY,
 T. TOMONARI,
 A. FREY-WYSSLING,
 (79) TATTERSFIELD,
 (80) SIMMENS & HOWLET,
 (81)
 (82) MORK,
 BRIGGS & RICHARDSON,
 C. DREYFUS,
 (83) C. DREYFUS;
 WESSON & HELLIS
 (to British Celanese)
- Résultats non publiés.
 Ind. Eng. Chem. An. Ed. 8, 501
 (1944).
 J. Soc. Dyers and Col. 305, 63
 (1947);
 J. Text. Inst. 38, T 212 (1947).
 Leipz. Monatsschr. Texttilind.
40, 353 (1925).
 "Beiträge zur Kenntnis der Ver-
 seifung von Acetylcellulose mit
 Ammoniak". Thèse - Berlin (1930).
 Z. Physik. Chem. B.15, 157 (1931).
 Mellands Textilber. 10, 208
 (1929).
 Cellulose Ind. 3, 9 (1927).
 Sci. Papers Inst. Phys. Chem.
 Research, 3, 61 (1927); 7, 167
 (1928); 8, 42 (1928).
 Cellulosechemie 15, 3 (1934).
 Réactions Topochimiques. Hermann
 et Cie, Editeurs, Paris (1936).
 Helv. Chim. Acta 15, 1337 (1932);
24, 149 (1941).
 Monatsh. 29, 183 (1908);
36, 471 (1915).
 Z. angew. Chem. 44, 163 (1931).
 J. Text. Inst. 41, T 381 (1950).
 J. Soc. Dyers and Col. 66, 14
 (1950).
 Z. Electrochem. 14, 65 (1933);
 Protoplasma 26, 45 (1936).
 J. Soc. Dyers and Col. 6, 323
 (1949); 2, 16 (1950).
 J. Text. Inst. 39, P. 541 (1948)
 Silk and Rayon 22, 542 (1948).
 E.P. 565.731, 1941 (Courtaulds
 Ltd.)
 J. Text. Inst. 41 T, 590 (1950).
 Silk and Rayon 16, 546 (1942).
 E.P. 20.672 (1910).
 E.P. 169.741 - 175.485 (1920);
 178.948 (1921).
 E.P. 304.596 (1928);
 313.404 - 314.447 (1929);
 459.831 (1936).
 E.P. 304.596 (1928).
 E.P. 494.969 (1937);
 506.862 (1938).

- (84) H. DREYFUS,
(to British Celanese)
SOCIETE CHIMIQUE DES USINES
du Rhône
CORBIERE, RHODIACETA,
E.P. 488.946 (1937);
B.F. 843.545 (1937).
B.F. 548.899 (1922).
B.F. 818.271 (1936);
D.R.P. 691.868 (1940);
E.P. 476.989 (1937).
B.F. 512.649 (1919);
D.R.P. 350.921 (1920);
E.P. 150.989 (1920).
E.P. 403.171 (1932).
- (85) MONNET & QUARTIER
Société Chimique des Usines
du Rhône.
H. DREYFUS,
E.P. 209.849 (1922).
E.P. 580.433 (1943).
E.P. 125.153 (1916).
402.143 (1932).
U.S.P. 2.104.849 (1935).
- (86) BADISCHE ANILIN and SODA,
Fabrik,
BRITISH CELANESE,
E.P. 580.433 (1943).
E.P. 125.153 (1916).
402.143 (1932).
U.S.P. 2.104.849 (1935).
- (87) C. DREYFUS,
H. DREYFUS,
Du PONT de Nemours
E.P. 580.433 (1943).
E.P. 125.153 (1916).
402.143 (1932).
U.S.P. 2.104.849 (1935).
- (88) H. DREYFUS,
B.F. 687.471 (1929; 754.683(1933);
782.088 (1934).
U.S.P. 2.058.574 (1934);
E.P. 400.996 (1932);
E.P. 193.912 (1921).
E.P. 309.377 (1929).
U.S.P. 2.144.202 (1935).
U.S.P. 1.991.886 (1931);
B.F. 679.488 (1929); 798.835 -
798.837 (1936).
E.P. 400.996 - 402.106 - 402.141
(1932)
- (89) BADER,
C. DREYFUS,
I.G. Farben Industrie,
E.P. 415.412 (1933);
E.P. 417.220 - 451.544 (1934);
B.F. 798.175 (1935);
E.P. 541.936 (1939);
E.P. 581.947 (1944);
E.P. 615.342 (1945).
D.R.P. 727.737 - 729.010 (1942);
B.F. 875.271 (1942);
878.386 (1943);
D.R.P. 730.514 - 731.668 - 733.688
(1943)
- (90) H. DREYFUS
British Celanese
SIPPEL,
Deutsch Acetat Kunstseiden
"Rhodiaseta"
D.R. 806.669 - 806.699 (1951).
J. Text. Inst. 38, A 502 (1947);
Fibres 8, 270 et 307 (1947).
Silk and Rayon 16, 546 (1942).
E.P. 262.506 (1925);
E.P. 263.473 (1925).
B.F. 765.960 (1933);
E.P. 417.978 (1933).
E.P. 555.810 (1943).
B.F. 795.471 (1935).
- (90bis) H. DREYFUS
British Celanese
SIPPEL,
Deutsch Acetat Kunstseiden
"Rhodiaseta"
D.R. 806.669 - 806.699 (1951).
J. Text. Inst. 38, A 502 (1947);
Fibres 8, 270 et 307 (1947).
Silk and Rayon 16, 546 (1942).
E.P. 262.506 (1925);
E.P. 263.473 (1925).
B.F. 765.960 (1933);
E.P. 417.978 (1933).
E.P. 555.810 (1943).
B.F. 795.471 (1935).
- (91) HALL,
D.R. 806.669 - 806.699 (1951).
J. Text. Inst. 38, A 502 (1947);
Fibres 8, 270 et 307 (1947).
Silk and Rayon 16, 546 (1942).
E.P. 262.506 (1925);
E.P. 263.473 (1925).
B.F. 765.960 (1933);
E.P. 417.978 (1933).
E.P. 555.810 (1943).
B.F. 795.471 (1935).
- (92) HALL,
E.P. 262.506 (1925);
E.P. 263.473 (1925).
B.F. 765.960 (1933);
E.P. 417.978 (1933).
E.P. 555.810 (1943).
B.F. 795.471 (1935).
- (93) ELLIS (British Celanese)
RHODIACETA,
BRITISH CELANESE,
I.G. Farben Industrie
E.P. 262.506 (1925);
E.P. 263.473 (1925).
B.F. 765.960 (1933);
E.P. 417.978 (1933).
E.P. 555.810 (1943).
B.F. 795.471 (1935).

- (94) QUENOELL, Klepzig. Textil. Z. 40, 155-6 (1937).
OHL, Seide 37, 16-20 (1932).
(95) I.G. Farben Industrie, D.R.P. 610.321 (1935);
E.P. 435.129 (1934).
CALYTON, Anilin Company, E.P. 214.330 (1923).
(95bis) ROLLAND, Rev. Gén. Mat. Col. 38, 434 (1934).
HALL, Textil. Rundschau 34, (1952);
E.P. 210.484. (1923).
(96) CENTOLA, Gazz. Chim. Italiana 65, 1021 (1935);
Atti. Congr. inter. Chim. 10^e
Cong. Rome IV, 129, (1938).
C.R. 226, 663 (1948).
(97) ROSSET & PARIS, Rapport non publié.
(98) STUHLIK, Société Rhodiacéta "The Physical Chemistry of Dyeing!"
(99) VICKERSTAFF, OLIVER and BOYD, London (1950).
(99bis) SCHULZ, Farbstofftabellen, p. 209. N° 510 (1934).
(100) KNECHT & HIBBERT, New Reduction Method in Volumetric
(101) RATELADE & Analysis. Longmans. London (1925).
TCHETVERGOFF, Rev. Gén. Mat. Col. 32, 302 (1928).
(102) NEALE, J. Soc. Dyers. Col. 52, 252 (1936).
(103) ROSSET & PARIS, Bull. Soc. Chim. France 17, 334 (1950).
C.R. 228, 920 (1949);
C.R. 231, 1486 (1950).
(104) URQUART & WILLIAMS, J. Text. Inst. 15, T 433 (1924);
20, T 125 et 215 (1929).
(105) HERMANS, "Contribution to the Physics of
cellulose Fibres". ELSEVIER (1946).
Contribution à l'étude physique
des fibres cellulosiques. Dunod,
Paris (1952).
(106) HERMANS, Physics and Chemistry of Cellulo-
se Fibres, ELSEVIER (1949).
(107) ROWEN & BLAINE, Ind. Eng. Chem. 39, 1659 (1947).
(107bis) BURLET, Bull. I.T.F. 18, 41;
19, 33;
20, 39 (1950).
(108) COWARD & SPENCER, J. Text. Inst. 14, T 28 (1923).
(108bis) GUYOT, "Contribution à l'étude des Soies
Artificielles". Imprimeries Réu-
nies, LYON (1929).
(109) BRUNAUER, EMMETT & J.A.C.S. 60, 309 (1938).
TELLER

- (II10) TEICHNER,
 (II11) BESTELMEYER & VALENTINER,
 (II12) BRUNAUER, L.S. & W.E. DETHING, & TELLER,
 (II13) BRUNAUER, EMMETT & TELLER,
 (II14) BRUNAUER & EMMETT
 (II15) DAVIDSON,
 (II16) HEERTJES,
 (II17) MULLER,
 (II18) NEWEL,
 (II19) CHAMPETIER,
 (I20) LANKARD,
 (I21) CHAMPETIER & CLEMENT,
 CLEMENT,
 (I22) CLEMENT,
 (I23) VAN der WYK & MEYER,
 (I24) MEYER & MISCH,
 (I25) OTT,
 (I26) OTT,
 (I27) ELLIS & BATH,
 (I28) HESS & TROGUS,
 (I29) WORK,
 (I30) LEGRAND,
 (I31) BAKER,
 (I32) PRINGSHEIM,
 (I33) KATZ,
 BARKAS,
- Thèse, LYON (1950).
 Drude's Annalen 15, 61 (1904).
 J.A.C.S. 62, 1723 (1940).
 " 60, 309 (1938).
 " 59, 2682 (1937).
 J. Text. Inst. 18, T 175 (1927).
 Dissertation. Delft (1938).
 Rec. trav. chim. 60, 689 (1941).
 Kolloid. Z. 100, 355 (1942).
 Synthetic-fiber Table. Textile World. Sept. (1951).
 Ann. chim. 20, 5 (1933).
 J. Text. Inst. 28, T 263 (1937).
 Bull. Soc. Chim. Belges 57, 236 (1948).
 Ann. Chim. 12, 420 (1947).
 "Solvatation et gonflement des polymères cellulosiques". Thèse Paris (1947).
 J. Polymer Sci. 2, 583 (1947).
 Helv. Chim. Acta 20, 234 (1937).
 "Cellulose and Cellulose Derivatives". E. OTT, Editor, Interscience Publishers. Inc. New York (1946).
 Chem. and Ind. 915 (1949).
 J.A.C.S. 62, 2853 (1940).
 Berl. Ber. 61, 1982 (1928);
 Z. physik. Chem. B.5, 161 (1929);
B.7, 1 (1930);
 Kolloid. Z. 51, 89 (1930).
 Textile Research J. 19, 381 (1949).
 C.R. 226, 1983 (1948);
227, 529 (1948);
 Bull. Soc. Chim. Belges 57, 113 (1948).
 Ind. Eng. Chem. 37, 246 (1945).
 Ber. Dtsch. Chem. ges. 61, 2019 (1928).
 Zellulosechemie 11, 17 (1930);
13, 65 (1932).
 Ergebn. der exakten Naturwiss 3
 Disc. Far. Soc. 3, 108 (1948).

.../...

(134) ASSAF, HAAS & PURVES,
BULL,
PAULING,
PICKETT,
SINHA & ROWEN,
DOTY,
(135) VALKO,

(136) RHEINER,

(137) MAYRARGUE & PARIS,

J. A. C. S. 66, 66 (1944);
" 66, 1499 (1944);
" 67, 555 (1945);
" 67, 1958 (1945);
" 70, 1663 (1948);

J. Chem. Phys. 244 (1946).
Kolloidchemische Grundlagen der
Textilveredlung. Berlin (1937).
Z. angew. Chem. 46, 675 (1933);
Tiba II, 567-643-723, (1933).
Comptes Rendus Ac. Sci. (Séance
du 9 Juin 1952).

T A B L E des M A T I E R E S .

	<u>Page.</u>
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I.</u>	
<u>TECHNIQUES ANALYTIQUES</u>	5
A. - <u>METHODES EXISTANTES</u>	6
a) Hydrolyse en milieu acide	6
1) Séparation de l'acide acétique par distillation	6
2) Distillation de l'acide acétique à l'état d'acétate d'éthyle	6
3) Titrage direct de l'hydrolysât.....	6
b) Dosage par saponification alcaline.....	7
1) Saponification en milieu hétérogène	7
α) avec un alcali aqueux	7
β) en présence d'un agent de gonflement ...	7
2) Saponification en milieu homogène	8
B. - <u>DESCRIPTION DE LA METHODE CHOISIE</u>	8
a) Méthode de TORII et YARSLEY	8
b) Principe et application de la méthode industrielle	9
Ses avantages : rapidité - absence de réactions secondaires - précision	10
<u>CHAPITRE II.</u>	
<u>RECHERCHES ANTERIEURES SUR LA DESACETYLTATION</u>	12
A. - <u>ETUDES THEORIQUES SUR LA SAPONIFICATION DE L'ACETATE DE CELLULOSE</u>	12
a) Réaction en milieu homogène	13
b) Réaction en milieu hétérogène	13
1) Vitesse de réaction très supérieure à la vitesse de diffusion	15
2) Vitesse de réaction très inférieure à la vitesse de diffusion	18

	<u>Page.</u>
B. - <u>SAPONIFICATION DE L'ACETATE DE CELLULOSE DANS LE DOMAINE INDUSTRIEL</u>	18
a) Saponification superficielle ou microscopiquement hétérogène	19
b) Saponification microscopiquement homogène	19
c) Modes d'application	19
d) Domaines d'application	19
C. - <u>CONCLUSIONS</u>	20

CHAPITRE III.

<u>RELATION ENTRE LA DESACETYLATION ET L'AFFINITE TINCTORIALE</u>	21
A. - <u>DESACETYLATION MICROSCOPIQUEMENT HETEROGENE</u>	21
a) Technique expérimentale	21
1°/ Obtention des échantillons saponifiés ...	21
2°/ Teinture des échantillons	23
3°/ Examens microscopiques	23
b) Résultats expérimentaux	25
c) Interprétation des résultats	29
B. - <u>DESACETYLATION MICROSCOPIQUEMENT HOMOGENE</u>	30
a) Essais préliminaires qualitatifs	30
b) Etude quantitative de la variation d'affinité tinctoriale en fonction du degré de saponification	31
1°/ Préparation d'une gamme importante d'acétates saponifiés	31
2°/ Teinture des échantillons	34
α) teinture en sachets	34
β) teinture de longue durée	36
3°/ Dosage du colorant monté sur fibre	37
α) dosage colorimétrique des bains de teinture épuisés	38
β) désorption du colorant monté sur la fibre	38
γ) dosage colorimétrique des désorbats	40

	<u>Page.</u>
4°/ Résultats.....	40
α) Teinture au bleu Ciel direct Ciba	40
β) Vérification du phénomène avec d'autres colorants directs	41
C. - <u>CONCLUSIONS</u>	46

CHAPITRE IV.

<u>ETUDE DES PROPRIETES DES ACETATES PROGRESSIVEMENT DESACETYLEES</u>	47
A. - <u>DETERMINATION DES TAUX DE REPRISE ET DE GONFLEMENT</u>	47
a) Etude des taux de reprise	47
b) Etude du gonflement dans l'eau	50
B. - <u>DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES FIBRES PROGRESSIVEMENT DESACETYLEES</u>	51
a) Description de la méthode utilisée	51
b) Résultats	56
C. - <u>DETERMINATION DE LA DENSITE DES FIBRES</u>	57
D. - <u>DETERMINATION DU TAUX DE SOLVATATION PAR L'EAU</u> ...	61
a) Principe de la méthode	63
b) Technique expérimentale	66
c) Résultats	71

CHAPITRE V.

<u>INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES</u>	77
A. - <u>CONSTITUTION DE LA CELLULOSE</u>	77
a) Composition chimique	77
b) Structure submicroscopique	77
c) Forces de cohésion	79

	<u>Page.</u>
B. - <u>CONSTITUTION DES ACETATES DE CELLULOSE</u>	80
C. - <u>EVOLUTION DE LA STRUCTURE DU DIACETATE FILE COMMERCIAL AU COURS DE SA SAPONIFICATION PAR L'AMMONIAQUE</u>	81
D. - <u>ACTION DE L'EAU SUR LE DOMAINE CELLULOSIQUE</u>	82
a) Comportement de la cellulose vis-à-vis de l'eau	82
b) Comportement des acétates de cellulose pro- gressivement saponifiés, vis-à-vis de l'eau...	83
E. - <u>INTERPRETATION DU MAXIMUM D'AFFINITE TINCTORIALE</u> ..	89
F. - <u>CONCLUSIONS</u>	93
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	96
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	99
<u>TABLE des MATIERES</u>	107.

DEUXIEME THESE.

-----=:O=:-----

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

-----=:O=:-----

LA LIAISON HYDROGENE ET LES HAUTS

POLYMERES.

-----=:O=:-----

Lu et accepté.

Les Membres du Jury :

M.M. M. PRETTRE

R. PARIS

J. COLONGE

J. PINTE.

Vu et approuvé.

Le Doyen de la Faculté des

Sciences de

LYON,

R. DOUIN.

Vu et accordé le permis d'imprimer.

LYON, le 17 JUIN 1952.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

A. ALLIX.

